ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN • K. CLUSIUS • C. WAGNER

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



50. BAND HEFT 1/2 SEPTEMBER 1941

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

G. Kortüm, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. V. Die Lichtabsorption aliphatischer und aromatischer Azo- und Diazoverbindungen. (Mit 7 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 23. 7. 41.)

Eduard Hertel und *Kurt Hoffmann*, Über die Wirkung von Substituenten an olefinischen Kohlenstoffatomen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen. (Eingegangen am 20. 7. 41.)

G. V. Schulz und *F. Blaschke*, Orientierende Versuche zur Polymerisation des Methacrylsäure-Methylesters. Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. XI. (Mit 5 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 28. 7. 41.)

A. Smits, Die Erscheinung der Hysterese. (Mit 2 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 31. 7. 41.)

Günther Briegleb, Modellbetrachtungen zur „Wasserstoffbindung". (Mit 10 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 8. 41.)

Friedrich v. Rautenfeld und *Erwin Steurer*, Zwischenmolekulare Kräfte und Diamagnetismus organischer Moleküle. (Mit 3 Abbildungen im Text.) (Eingegangen am 25. 8. 41.)

Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen.

Von

M. v. Ardenne und U. Hofmann.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 41.)

Auf Grund der röntgenographischen Bestimmung der Kristallgröße und der Messung des Adsorptionsvermögens war gefolgert worden, daß bei feinkristallinen Kohlenstoffarten geringes Adsorptionsvermögen durch dichte Packung der Einzelkristalle zu Sekundäraggregaten verursacht wird, während bei hohem Adsorptionsvermögen eine lockere Packung vorliegt. Die elektronenmikroskopischen Bilder dreier Ruße ließen diese dichte und lockere Struktur der Sekundäraggregate deutlich erkennen und bestätigten die obige Annahme. — Die röntgenographisch und elektronenmikroskopisch bestimmten Werte für die Kristallgröße zeigten gute Übereinstimmung.

Im Anschluß an die Untersuchungen von U. Hofmann [1]) über die Struktur der feinkristallinen Kohlenstoffarten, wie der Ruße und Aktivkohlen, schien es interessant, die durch röntgenographische Teilchengrößenbestimmung, Messung des Adsorptionsvermögens und andere Methoden ermittelten Werte für die Kristallgröße und die Struktur der Kohlenstoffaggregate durch Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop zu ergänzen.

Einen Einblick in die Größe und den Zusammenhalt der Kristalle bei feinkristallinen Kohlenstoffen wird man mit dem Elektronenmikroskop am besten dann erhalten, wenn zwei Voraussetzungen vorliegen:

1. Die Abmessungen der Kristalle müssen so groß sein, daß diese im Elektronenmikroskop deutlich sichtbar werden. Bei dem höchsten zur Zeit erreichten Auflösungsvermögen [2]) von 22 Å ist dies praktisch der Fall, wenn der mittlere Kristalldurchmesser 50 Å übersteigt.

2. Die Kristalle müssen möglichst locker zueinander gelagert sein, da bei dichter Lagerung das Mikroskop sonst nicht die Einzelkristalle erkennen läßt und nur die Flocken oder Körner zeigt, die bereits Hunderte oder Tausende von Kristallen enthalten.

---

[1]) U. Hofmann und D. Wilm, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 401 und Z. Elektrochem. **42** (1936) 504. [2]) M. v. Ardenne, Physik. Z. **42** (1941) 72.

So zeigen die meisten uns bisher bekanntgewordenen elektronenoptischen Bilder von Rußen[1]) nicht die Primärkristalle[2]), wenn sie auch sonst manche interessante Aufklärung bieten. Vielleicht sind bei einigen der Ruße, die kürzlich SCHOON und KOCH[3]) untersuchten — soweit sie einzeln sichtbare Teilchen unter 500 Å zeigen —, Primärkristalle zu erkennen, doch fehlt uns die Kenntnis der Namen oder der Herstellungsart der Ruße, so daß von einer kritischen Beurteilung abgesehen werden muß. In den Fällen, in denen es sich um normale Ölruße, Flammenruße oder Gasruße handelt, liegen die Ausmaße der Kristalle in der Größenordnung von 20 Å. Hier kann das Elektronenmikroskop die Primärkristalle nicht deutlich zeigen, weil Teilchen dieser Kleinheit nur dann genügend kontrastreich abgebildet werden, wenn sie eine sehr hohe Dichte (Schwermetalle) aufweisen. Bei der geringen Dichte von Ruß ergeben erst Teilchenabmessungen oberhalb 50 Å (siehe oben) auf den üblichen Folienpräparaten einen ausreichenden Kontrast. Wir sehen, daß beim Ruß (genau so wie z. B. auch bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von Eiweißmolekülen[4])) die Teilchenerkennbarkeit nicht erst durch das Auflösungsvermögen, sondern schon durch die Kontrastverhältnisse begrenzt ist.

Aus diesem Grunde wurde auch hier von einer Untersuchung von Aktivkohlen abgesehen, die durchweg zu kleine Kristalle besitzen. Dagegen schienen zwei Ruße besonderer Art geeignet, und zwar einmal ein durch explosive Zersetzung von Acetylen gewonnener Ruß, wie er z. B. unter dem Namen Philburgin in den Handel kommt, und ein aus Kohlenoxyd an feinverteiltem Eisen bei 700° abgeschiedener Kohlenoxydruß. Die Kohlenoxydruße sind seinerzeit von U. HOFMANN[5]) untersucht worden; die röntgenographische Bestimmung der Kristallgröße der Kohlenoxydruße und des Acetylenrußes Philburgin ist bei U. HOFMANN und D. WILM[6]) beschrieben worden.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Ruße hofften wir auch, neues Material zu gewinnen für die Eichung der

---

[1]) M. v. ARDENNE, Naturwiss. **28** (1940) 113. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Kautschuk **1940**, Heft 5. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Angew. Ch. **53** (1940) 103. [2]) K. BIASTOCH und U. HOFMANN, Angew. Ch. **53** (1940) 327. R. BRILL, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500. [3]) TH. SCHOON und H. W. KOCH, Kautschuk **17** (1941) 1. [4]) M. v. ARDENNE, Z. physik. Chem. (A) **187** (1940) 1. [5]) U. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928) 1180, 2183. [6]) U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 401 und Z. Elektrochem. **42** (1936) 504.

Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen. Bisher liegen hier nur wenige Untersuchungen von D. BEISCHER[1]) und von ARDENNE[2]) an Metall- und Metalloxydrauchen vor, die in dem Fall eines aus $Fe(CO)_5$ thermisch hergestellten Eisenaerosols eine ganz gute Übereinstimmung gaben (röntgenographisch 70 Å, elektronenmikroskopisch 100 - 200 Å).

Chemische und röntgenographische Untersuchung der Ruße.

Zum Vergleich mit dem durch explosive Zersetzung aus Acetylen erhaltenen Ruß Philburgin wurde noch ein aus einer Acetylenflamme abgeschiedener Ruß untersucht. Dieser typisch dichte Ruß ist unter der Bezeichnung Acetylenruß in den früheren Untersuchungen von U. HOFMANN und Mitarbeitern beschrieben[3]). Er wurde im nichtverkokten Zustand untersucht. Der Acetylenruß Philburgin wurde im handelsüblichen Zustand verwendet. Der Kohlenoxydruß war mit verdünnter Salpetersäure von den eingeschlossenen Eisenverbindungen größtenteils befreit worden.

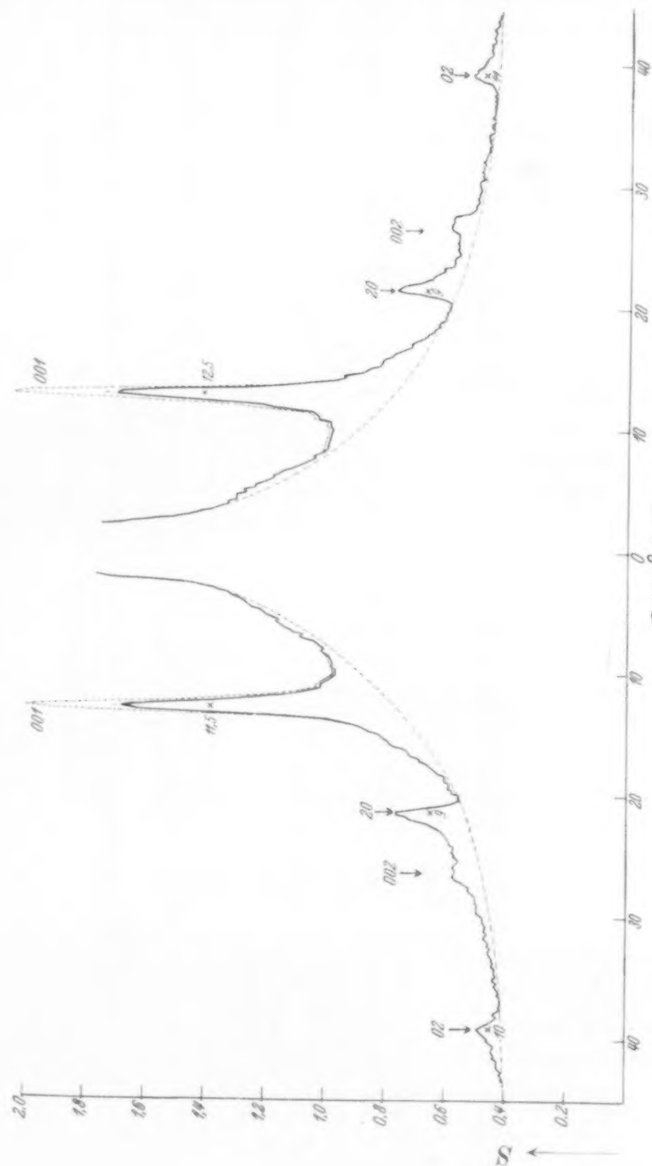
Die röntgenographische Untersuchung der Kristallgröße dieser Ruße wurde unter Berücksichtigung der in neueren Arbeiten[4]) gewonnenen Erfahrung erneut durchgeführt. Insbesondere wurde der Einfluß von Resten der (*hkl*)-Interferenzen (201) und (022) auf den Schwärzungsverlauf der wichtigen Interferenzen (200) und (020) sorgfältigst ermittelt. Abb. 1 gibt die Photometerkurven der drei Ruße wieder. — So ergaben sich für Philburgin und Kohlenoxydruß 700° Werte, die von den früher[5]) mitgeteilten abweichen, und zwar höher liegen (Tabelle 1, Spalte 3). Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei Kristallgrößen über 100 Å die röntgenographische Bestimmung nicht mehr sehr genaue Werte gibt.

Die Ermittlung der bei der Adsorption von Methylenblau und Phenol wirksamen Oberfläche ist früher beschrieben worden[6]). Die Methode der Methylenblauadsorption wurde dem Adsorptionsvermögen der Ruße entsprechend umgestaltet, um bessere Genauigkeit zu erreichen. Es wurden je 1 g Ruß mit 100 cm³ einer 0·15%igen Methylenblaulösung 6 Stunden geschüttelt, nach dem Absitzenlassen eine möglichst klare Flüssigkeit abpipettiert und diese durch Zentrifugieren vollständig gereinigt. Zum colorimetrischen Vergleich wurde diese Lösung auf das 20fache verdünnt.

[1]) D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375. [2]) M. v. ARDENNE, Elektronenübermikroskopie. Berlin: Springer 1940. S. 307 und 328. [3]) U. HOFMANN und W. LEMCKE, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 194. U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 401 und Z. Elektrochem. **42** (1936) 504. [4]) K. BIASTOCH und U. HOFMANN, Angew. Ch. **53** (1940) 327. [5]) U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 401 und Z. Elektrochem. **42** (1936) 504. [6]) U. HOFMANN und W. LEMCKE, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 194. U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) **18** (1932) 401 und Z. Elektrochem. **42** (1936) 504.

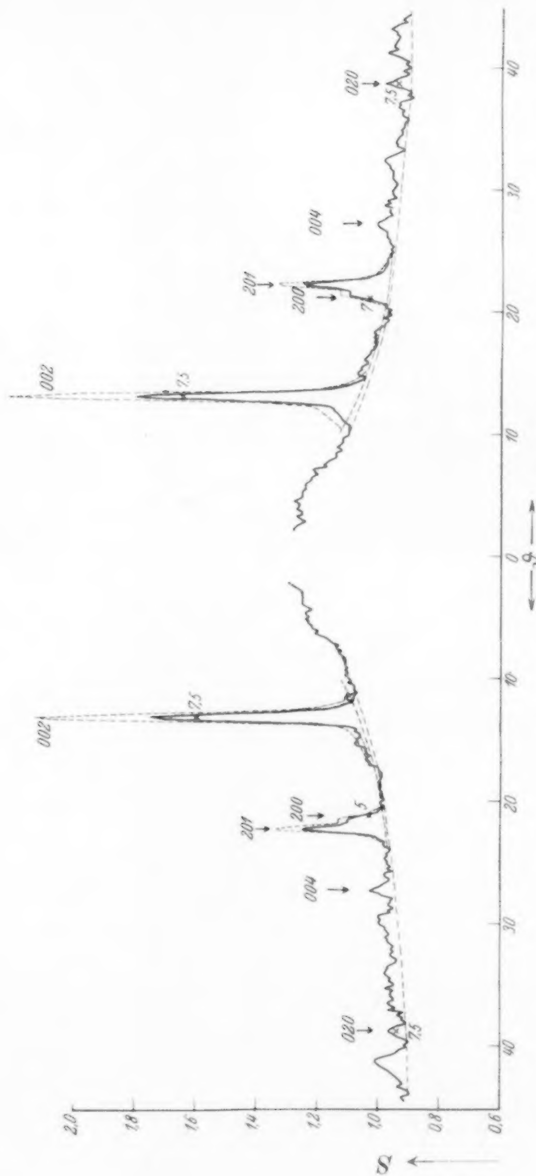


a) Ruß aus einer Acetylenflamme. ∅ 0·57 mm.



b) Ruß aus explosiver Zersetzung von Acetylen. ∅ 0'52 mm.

Abb. 1. Photometerkurven der drei Ruße.



c) Ruß aus CO an Eisen bei 700° abgeschieden. ⌀ 0·52 mm.

Abb. 1. Photometerkurven der drei Ruße.

Tabelle 1. Chemische, röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Ruße.

1	2	3		4	5		6
	Asche	Kristallgröße in Å röntgenographisch bestimmt		Kristallgröße in Å elektronenmikroskopisch bestimmt	Oberfläche in m²/g		
					berechnet aus der Kristallgröße		gemessen aus der Adsorption von Methylenblau bzw. Phenol
	%	Höhe aus (001)/(002)	Durchmesser aus (200) bzw. (020)		Basisfläche	Prismenfläche	
Ruß aus einer Acetylenflamme	0·02	14	25	—	630	700	20
Ruß aus explosiver Zersetzung von Acetylen	0·00	60	200	200 bis gelegentlich 300	150	90	30
Ruß aus Kohlenoxyd an Eisen bei 700° abgeschieden	4·5	400	400	100 bis 500	20	45	15

Vergleicht man in Tabelle 1, Spalte 5 und 6, die aus der Kristallgröße berechnete Kristalloberfläche mit der durch Adsorption von Methylenblau und Phenol experimentell gemessenen, so fällt sofort auf, daß beide Werte bei dem Kohlenoxydruß recht ähnlich sind, auch bei dem Ruß aus explosiver Zersetzung des C_2H_2 noch nicht allzu weit auseinander liegen, daß bei dem Ruß aus der Acetylenflamme aber die gemessene Oberfläche außerordentlich viel kleiner ist.

Zur Erklärung dieser Unterschiede hatte U. Hofmann[1]) seinerzeit angenommen, daß die Einzelkristalle der Kohlenstoffarten in dichter oder lockerer Form zu Sekundäraggregaten, wie z. B. zu den Flocken des Rußes, zusammengelagert sind. Der aus der Flamme abgeschiedene Acetylenruß ist demnach ein beträchtlich dichterer Kohlenstoff, in dessen Flocken die weitaus überwiegende Oberfläche der

[1]) U. Hofmann, Z. angew. Ch. **44** (1931) 841. U. Hofmann und W. Lemcke, Z. anorg. allg. Chem. **208** (1932) 194.

im Innern liegenden Kristalle für die Adsorption unzugänglich ist, während die Flocken des Philburgins und insbesondere des Kohlenoxydrußes so locker aus den Einzelkristallen zusammengesetzt sind, daß das Adsorptionsmittel leicht zwischen den einzelnen Kristallen in das Innere der Flocke eindringen kann.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Ruße.

Zur Untersuchung diente das Universal-Elektronenmikroskop, dessen an anderer Stelle[1]) ausführlich beschriebene Eigenschaften hier als bekannt vorausgesetzt werden können.

Zur geeigneten Präparierung wurden die Ruße in Xylol suspendiert und dann mit dem Objektträgervibrator[2]) von M. v. Ardenne in der Suspension feinst aufgeteilt. Ein Tröpfchen der Suspension wurde auf einer Kollodiumfolie als Objektträger aufgetragen und unter Vibration aufgetrocknet.

Vergleichsversuche zeigten, daß erst durch die Anwendung des Objektträgervibrators eine äußerst feine Substanzverteilung auf der Folie erreicht und die systematische Herstellung hochdisperser Mikropräparate gesichert wurde.

Abb. 2 gibt das Bild des aus der Flamme abgeschiedenen Acetylenrußes. Es zeigt ineinander verwachsene Schnüre von kugelförmigen Aggregaten von 500 bis meistens 1000 Å Durchmesser. Wie die röntgenographische Untersuchung beweist, enthalten diese Aggregate noch Tausende von Einzelkristallen, die selbst nur etwa 20 Å groß sind. Trotz der intensiven Dispergierung werden die Aggregate im allgemeinen nicht aufgeteilt. Nur vereinzelt finden sich daneben auf der Folie verstreut feinere Aufteilungen. Wir haben hier einen Ruß mit typisch dicht gebauten Sekundäraggregaten vor uns.

Das Bild entspricht vollkommen dem früher von Ardenne und Beischer gezeigten Bild eines inaktiven Ölrußes[3]).

Ganz anders erscheint das Bild des durch explosive Zersetzung aus Acetylen erhaltenen Rußes in Abb. 3. Hier ist die ganze Flocke durchsichtig und locker zusammengefügt aus einzelnen kleinen Teilchen von 200 bis gelegentlich 300 Å Durchmesser. Die röntgenographische Bestimmung gibt für den Durchmesser der Kristalle den Wert von 200 Å. Es ist danach nicht zu zweifeln,

[1]) M. v. Ardenne, Z. Physik **115** (1940) 339. [2]) M. v. Ardenne, Kolloid-Z. **93** (1940) 158 und Angew. Ch. **54** (1941) 144. [3]) M. v. Ardenne und D. Beischer, Kautschuk **1940**, Heft 5.

daß die hier sichtbaren kleinen Teilchen die Kristalle des Rußes sind. Der Vergleich der Abb. 2 und 3 beweist schlagend die früher aus der röntgenographischen und chemischen Untersuchung abgeleitete Annahme der dichten bzw. lockeren Struktur der beiden Acetylenrußе. Er zeigt, wie weit es schon gelang, durch jene indirekten Methoden in das Wesen der Struktur der Kohlenstoffaggregate einzudringen.

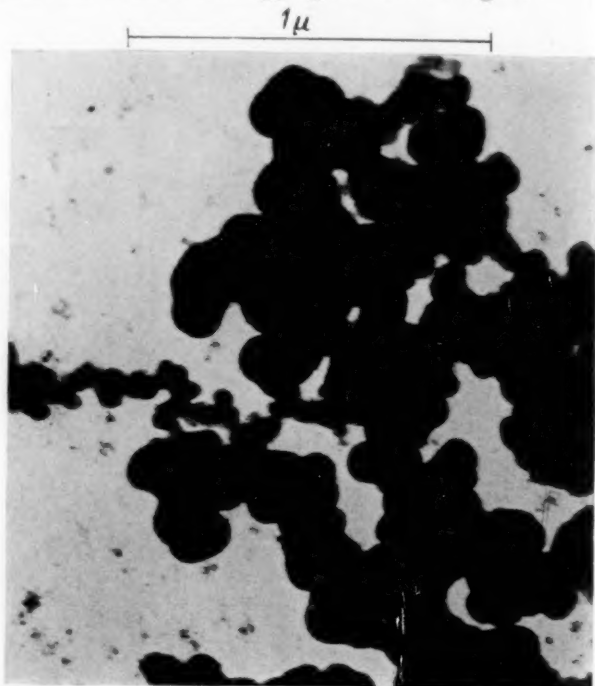


Abb. 2. Dichter Ruß aus einer Acetylenflamme. Vergr. 50000fach.

Außer den in Abb. 3 gezeigten lockeren Flocken ließ der Ruß Philburgin noch vereinzelt dichte Flocken erkennen, die dem Ruß aus der Acetylenflamme ähnlich waren und nicht besonders abgebildet sind. Es ist möglich, daß es sich dabei um durch die Dispergierung nicht genügend aufgeteilte Flocken handelt. Es ist aber auch sehr wohl möglich, daß der Ruß Philburgin nicht homogen ist, sondern ölrußartige Bestandteile enthält. Diese Inhomogenität kann durch die Darstellung bedingt sein, da ja während der Explosion des Acetylens die Entstehungsbedingungen verschiedenartig ausfallen

können. Da Philburgin ein technisches Produkt ist, ist es aber auch möglich, daß der Ruß durch Beimischung billigerer Sorten von dichtem Ruß verschnitten ist.

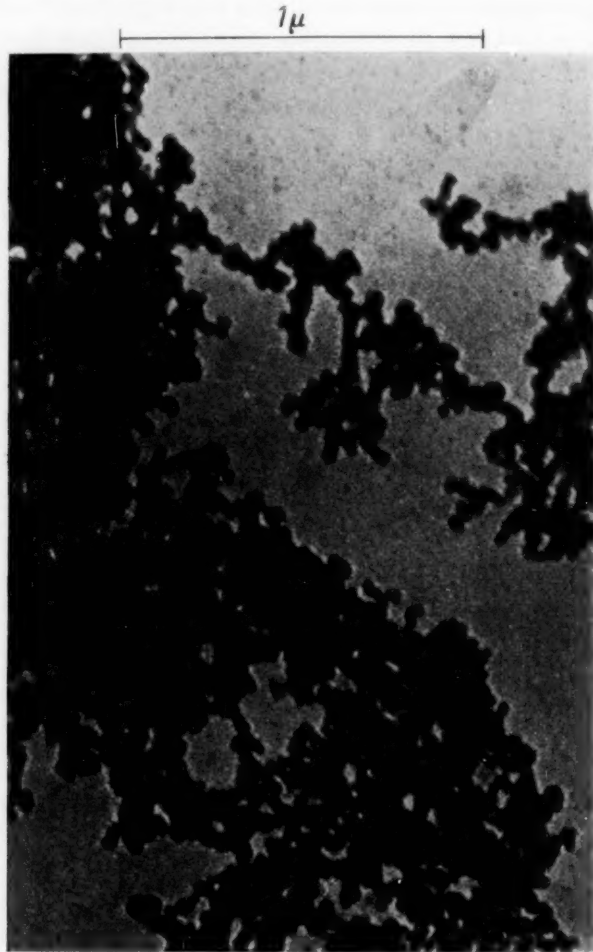


Abb. 3. Lockerer Ruß aus explosiver Zersetzung von Acetylen. Vergr. 50000fach.

Abb. 4 zeigt das Bild des aus *CO* an Eisen bei 700° abgeschiedenen Rußes. Hier gelang es trotz der Dispergierung nicht, die Flocke so durchsichtig aufzuteilen wie bei Philburgin. Die lockere Struktur ist aber am Rande deutlich sichtbar, wieder in bester Über-

einstimmung mit der oben gebrachten Annahme. Die Einzelteilchen sind schwerer zu erkennen als bei Philburgin und scheinen in der Größe uneinheitlicher zu sein. Ihre Ausmaße ergeben sich zu 100 bis 500 Å. Da die röntgenographische Kristallgrößenbestimmung 400 Å ergibt, muß es sich um die Kristalle des Rußes handeln.



Abb. 4. Lockerer Ruß aus Kohlenoxyd an Eisen bei 700° abgeschieden. Vergr. 50000fach.

Neben der Flocke sind zahlreiche kleine besonders intensiv schwarze Pünktchen auf der Folie zu sehen. Der Kohlenoxydruß enthält 4·5% Asche, die von der Darstellung herrühren und aus Eisen oder Eisenverbindungen bestehen. Es ist möglich, daß diese schwereren Teilchen durch die Dispergierung aus der Flocke herausgeschleudert worden sind und nun die über die Folie verteilten schwarzen Punkte liefern.

Auffällig war, daß der Kohlenoxydruß unter dem Elektronenmikroskop sich im Laufe der Zeit zu undurchsichtigen Flocken aggregierte.

Vergleich der röntgenographischen Kristallgrößenbestimmung mit dem elektronenmikroskopischen Bild. (Tabelle 1, Spalte 3 und 4.)

Leider läßt der Ruß Philburgin infolge der Beimischung von dichtem und vielleicht feinstkristallinem Ruß sich nur bedingt zum Vergleich heranziehen. Die röntgenographisch bestimmte Kristallgröße liegt trotzdem recht nahe der Größe der meisten in Abb. 2 sichtbaren Kristalle der lockeren Flocken.

Bei dem Bild des Kohlenoxydrußes ist wieder die Flocke nicht so durchsichtig, so daß die Einzelkristalle nicht so gut sichtbar werden. Berücksichtigt man, daß für die Röntgenbestimmung der Einfluß der größeren Kristalle wegen ihrer größeren Masse überwiegt, so ist aber die Übereinstimmung beider Methoden wieder befriedigend.

Jedenfalls steigt auch durch diesen Vergleich das Vertrauen in die röntgenographische Kristallgrößenbestimmung.

Bei der Ausführung der röntgenographischen Untersuchung wurden wir durch Frau E. Claussen unterstützt, bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch Herrn Dipl.-Ing. Schirmer. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorstehende Mitteilung durch eine Forschungsbeihilfe für Bau und Betrieb des Universal-Elektronenmikroskopes und durch Lieferung von Röntgengeräten wirksam gefördert.

Mitteilung aus dem Laboratorium v. Ardenne, Berlin-Lichterfelde-Ost und dem Chemischen Institut der Universität Rostock.

Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe γ-$FeOOH$—γ-Fe_2O_3—α-Fe_2O_3 [1]).

Von

R. Fricke, Th. Schoon und **W. Schröder.**

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 41.)

1. Durch Erhitzen auf verschieden hohe Temperaturen wurden aus γ-$FeOOH$ Präparate von γ-Fe_2O_3 und α-Fe_2O_3 hergestellt. Die Präparatenreihe wurde röntgenographisch auf mittlere Primärteilchengröße und Primärteilchenform und außerdem mit dem Elektronenmikroskop untersucht.

2. Die Kohärenzbereiche des γ-$FeOOH$ bestanden aus kleinen Prismen, die aber dünner und kürzer waren als die elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Kriställchen. Entsprechend ergab sich für alle anderen Präparate, daß die Elektronenmikrodiagramme Sekundärteilchen wiedergaben. Dabei lagen alle Dimensionen, auch die der Sekundärteilchen, unter der sonst für Mosaikblöckchen angenommenen Größenordnung von wenigen 1000 bis ~ 100000 Å.

3. Die Nadelform und Nadelgröße der Sekundäraggregate blieb beim Übergang des rhombischen γ-$FeOOH$ in das kubische γ-Fe_2O_3 bei 250° und 400° und auch noch beim Übergang des letzteren in das hexagonale α-Fe_2O_3 bei 500° weitgehend erhalten, während die mittlere Primärteilchengröße, nach anfänglichem Wachsen beim Erhitzen des γ-$FeOOH$, beim Übergang zum γ-Fe_2O_3 stark absank, um beim Übergang zum α-Fe_2O_3 unter Ausbildung plättchenförmiger Kristalle wieder anzusteigen. Diese Befunde werden durch frühere Untersuchungen nach der Emaniermethode Otto Hahns gestützt.

Erst nach dem Erhitzen auf 750° waren auf dem Elektronenmikrodiagramm die Nadeln verschwunden und durch klumpige Sekundäraggregate ersetzt.

Die Verfolgung von Umwandlungen feinteiliger fester Stoffe an Hand röntgenographischer Bestimmungen der Primärteilchengröße und Primärteilchenform hat an sich schon großes Interesse, weil sie Einblicke in die Umwandlungsvorgänge liefert. Wesentlich vergrößert wird dieses Interesse dann, wenn es möglich ist, neben der röntgenographischen Untersuchung auch noch das moderne Forschungsmittel

[1]) 49. Mitteilung von R. Fricke und Mitarbeitern über aktive Stoffe. 48. Mitteilung: R. Fricke, K. Walter und W. Lohrer, Über die Beeinflussung des Gleichgewichtes Fe/Fe_3O_4 mit H_2/H_2O durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer, Z. Elektrochem. **47** (1941) 487.

der Elektronenmikroskopie[1]) anzusetzen, weil dann prinzipiell neue Erkenntnisse[2]), insbesondere beim Vergleich der Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden[3]) erwartet werden können. Die Untersuchungsreihe wurde als Gemeinschaftsarbeit des KWI für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem (P. A. THIESSEN) und des Laboratoriums für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart (R. FRICKE) an einer Präparatenreihe durchgeführt, welche von W. SCHRÖDER vorher auch schon nach der Emaniermethode OTTO HAHNS durchuntersucht worden war[4]). SCHOON (Berlin-Dahlem) führte die elektronenmikroskopische, FRICKE und SCHRÖDER (Stuttgart) die röntgenographische Untersuchung durch.

Die Präparate.

Das betreffende *γ-FeOOH* war nach der Urotropinmethode[5]) hergestellt. Nach dem Auswaschen wurde es 4 Tage bei 60° getrocknet. Es hatte einen Glühverlust von 14·16% gegen 10·14% der Theorie.

Dieses Präparat wurde mit einer Temperatursteigerung von 5° pro Minute in verschiedenen Portionen unter strömender trockener Luft (10 l/Minute) jeweils von Zimmertemperatur aus auf 150°, 250°,

Tabelle 1.

Maximale Erhitzungstemperatur	60°	150°	250°	400°	500°	750°
Glühverlust (Wassergehalt)	14·16 %	10·70 %	4·93 %	1·26 %	1·03 %	0·0 %
Qualitativer Röntgenbefund	*γ-FeOOH*	*γ-FeOOH*	*γ-FeOOH* + *γ-Fe_2O_3*, sehr schwache Interferenzen	*γ-Fe_2O_3*, schwache Interferenzen	*α-Fe_2O_3*, Interferenzen bei höheren Ablenkungswinkeln noch unsichtbar	*α-Fe_2O_3*, vollständiges Diagramm

[1]) B. v. BORRIES und E. RUSKA, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **19** (1940) 237. M. v. ARDENNE, Elektronenmikroskopie, J. Springer, Berlin 1940. Jahrbuch der AEG-Forschung **7** (1940) 1; „10 Jahre Elektronenmikroskopie." J. Springer, Berlin 1941. [2]) Loc. cit. sowie D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **46** (1940) 270. [3]) D. BEISCHER, loc. cit. R. BRILL, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500. [4]) W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **46** (1940) 680. [5]) O. GLEMSER, 24. Mitteilung über aktive Stoffe von R. FRICKE und Mitarbeitern, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 158.

400°, 500° und 750° erhitzt. Die zu den einzelnen Präparaten gehörigen Glühverluste (bestimmt bei 900°) und die mit FeK_{α}-strahlung erhobenen qualitativen Röntgenbefunde sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die röntgenographische Bestimmung der mittleren Kristalldimensionen.

Für die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung wurden alle Präparate zunächst durch ein Sieb von 0·042 mm Maschenweite gegeben und mit ebenso gesiebtem trockenem Korkmehl im Gewichtsverhältnis 2:5 (2 Präparat: 5 Korkmehl) gleichmäßig verdünnt, um die Absorption der Röntgenstrahlung im Präparat stark zu verkleinern[1]). Die Präparat-Korkmehlmischungen wurden in Kapillaren aus Acetylcellulose eingefüllt, welche einen Innendurchmesser von 0·6 mm besaßen[2]). Das Einfüllen geschah so, daß pro Längeneinheit dieselbe Substanzmenge in den Kapillaren vorhanden war.

Die Aufnahmen wurden mit *Mn*-gefilterter *FeK*-strahlung in schon mehrfach geschilderter Weise auch bezüglich der Interferenzintensitäten vergleichbar hergestellt[3]), und zwar mit divergentem Röntgenlicht (Entfernung der Lochblende vom Präparat gleich der des Präparates vom Film).

Die photometrisch ermittelten Halbwertsbreiten wurden zunächst wegen der zusätzlichen Verbreiterung durch das Zusammenwirken der α_1- und α_2-Wellenlänge korrigiert nach der von R. BRILL[4]) gegebenen Gleichung:

$$b = \frac{B}{2}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\delta}{3B}}\right); \qquad (1)$$

worin b die korrigierte, B die direkt gemessene Halbwertsbreite und δ der Abstand der Interferenzmaxima für K_{α_1} und K_{α_2} bei dem betreffenden Glanzwinkel ist.

Aus den korrigierten Halbwertsbreiten wurde die den Teilchengrößen umgekehrt proportionale v. LAUEsche Maßzahl[5]) η berechnet nach der für sehr wenig absorbierende Stäbchen geltenden Beziehung[4]):

$$\eta = \frac{1}{3{\cdot}6\,\pi}\left[\frac{b}{R}\cos\vartheta - \frac{R}{b}\left(\frac{\pi r}{R}\right)^2\cos^3\vartheta\right]; \qquad (2)$$

[1]) R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl. S. 160ff. R. FRICKE, E. GWINNER und CH. FEICHTNER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1744.
[2]) Bezüglich Herstellung, Handhabung und Eigenschaften dieser Kapillaren vgl. R. FRICKE, O. LOHRMANN und W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **47** (1941) 374.
[3]) R. FRICKE, R. SCHNABEL und K. BECK, Z. Elektrochem. **42** (1936) 881. R. FRICKE, Z. Elektrochem. **46** (1940) 491, 641. [4]) R. BRILL, Z. Kristallogr. **68** (1928) 387.
[5]) M. v. LAUE, Z. Kristallogr. **64** (1926) 115.

worin b die korrigierte Halbwertsbreite, R der Radius der Kamera, r der Radius des Präparatenstäbchens und ϑ der betreffende BRAGGsche Glanzwinkel.

Die drei zu untersuchenden Kristallarten des γ-$FeOOH$, γ-Fe_2O_3 und α-Fe_2O_3 gehören in derselben Reihenfolge dem rhombischen, kubischen und hexagonalen System an. Für diese drei Systeme lassen sich folgende Beziehungen zwischen η und den Kristallitdimensionen in den Achsenrichtungen aufstellen:

Für das rhombische System:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{h}{m_1 a^2}\right)^2 + \left(\frac{k}{m_2 b^2}\right)^2 + \left(\frac{l}{m_3 c^2}\right)^2}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \tag{3}$$

Hierin sind die hkl die betreffenden MILLERschen Indices, a, b und c die Identitätsperioden in Richtung der a-, b- und c-Achse und m_1, m_2 und m_3 die Zahlen, welche angeben, wie viele Identitätsperioden im Mittel längs einer Kristallrichtung aufeinander folgen, die der a-, b- bzw. c-Achse parallel ist. λ ist die verwandte Wellenlänge.

Für das kubische Gitter:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi a m}; \tag{4}$$

worin a die Gitterkonstante des kubischen Systems.

Für das hexagonale System bei Verwendung von BRAVAIS-Achsen:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{4}{3 m_1 a^2}\right)^2 \left[(h+k)^2 + \frac{1}{4}(h^2+k^2)\right] + \left(\frac{l}{m_3 c^2}\right)^2}{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \tag{5}$$

Hierin sind a und c die beiden Gitterkonstanten des hexagonalen Systems. Im übrigen ist die Bedeutung der Symbole dieselbe wie oben.

Die Gitterkonstanten für die einzelnen Kristallarten sind folgende:

γ-$FeOOH$[1]): $a = 3{\cdot}87$ Å; $b = 12{\cdot}51$ Å; $c = 3{\cdot}06$ Å;
γ-Fe_2O_3[2]): $a = 8{\cdot}322$ Å;
α-Fe_2O_3[3]): $a = 5{\cdot}035$ Å; $c = 13{\cdot}726$ Å.

---

[1]) J. BÖHM, Z. Kristallogr. **68** (1928) 567. F. J. EWING, J. chem. Physics **3** (1935) 420. [2]) G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 95. [3]) W. P. DAVEY, Physic. Rev. **21** (1923) 716. J. BÖHM und F. GANTER, Z. Kristallogr. **69** (1928) 17.

Die für die Kristalldimensionen erhaltenen Resultate finden sich in den Tabellen 2 bis 4.

Tabelle 2. γ-*FeOOH*.
Für die Auswertung verwandte Interferenzen: 120; 101; 200; 002.

Maximale Erhitzungs-temperatur	$m_1 a$	$m_2 b$	$m_3 c$
60°	116 Å	47 Å	72 Å
150°	340 Å	54 Å	125 Å

Tabelle 3. γ-Fe_2O_3.
Für die Auswertung verwandte Interferenzen: 311 und 440.

Maximale Erhitzungs-temperatur	$m \cdot a$
250°	Interferenzen für Auswertung zu schwach
400°	47 Å

Tabelle 4. α-Fe_2O_3. Für die Auswertung verwandte Interferenzen: 110; 030; 220; 124; 119; 134; 226; 12,10.

Maximale Erhitzungs-temperatur	$m_1 a$	$m_3 c$
500°	263 Å	66 Å
750°	271 Å	174 Å

Man erkennt aus Tabelle 2, daß die Kriställchen des ursprünglichen γ-*FeOOH* (60°) in einer Richtung ($m_1 a$) etwas gestreckt waren, also Prismenform besaßen. Nach dem Erhitzen auf 150° und der damit verbundenen Trocknung nahe an den theoretischen Wassergehalt heran (Tabelle 1) sind die Kriställchen gewachsen, und zwar am stärksten in der Länge ($m_1 a$).

Beim Übergang zum γ-Fe_2O_3 (Tabelle 3) treten in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen[1]) sehr kleine Primärteilchen auf, welche auffallenderweise fast ebenso dick sind wie die kleinste Dimension ($m_2 b$) der γ-*FeOOH*-Kriställchen.

[1]) R. Fricke und W. Zerrweck, Z. Elektrochem. **43** (1937) 52.

Nach dem Übergang zum α-Fe_2O_3 ergeben sich, wieder in Übereinstimmung mit früheren Befunden[1]), Kristalldimensionen, welche als auf der c-Achse senkrecht stehende Kristallplättchen zu verstehen sind. Die Dicke der Plättchen nimmt bei Steigerung der Erhitzungstemperatur von 500 auf 750° zu.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung und ihr Vergleich mit den röntgenographischen Resultaten.

Die mit den Präparaten im SIEMENSschen Übermikroskop nach Aufstäuben auf feinste Nitrocellulosemembranen erhaltenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden in der Reihenfolge steigen-



Abb. 1.

der Erhitzungstemperatur illustriert durch Abb. 1 bis 6. Die Vergrößerung (Auflösung) war 1:16800 linear.

Man erkennt aus Abb. 1, daß das rhombische γ-$FeOOH$ in Übereinstimmung mit dem Röntgenbefund (Tabelle 2) in Nädelchen kristallisiert vorlag. Die Länge der elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Nädelchen liegt aber mit 1000 bis 2000 Å erheblich über der röntgenographisch erhaltenen größten mittleren Dimension, nämlich der in Richtung der a-Achse ($m_1a = 116$ Å). Auch die Dicke

[1]) R. FRICKE und P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40** (1934) 630. R. FRICKE und L. KLENK, Z. Elektrochem. **41** (1935) 617; siehe auch J. BÖHM und F. GANTER, Z. Kristallogr. **69** (1928) 17.

der Nadeln des Elektronenmikrophotogrammes scheint mit rund 100 Å über den betreffenden röntgenographisch ermittelten Massen ($m_2b = 47$ Å und $m_3c = 72$ Å) zu liegen.



Abb. 2.



Abb. 3.

Vor allem aus der Längendifferenz der nach den beiden Bestimmungsmethoden erfaßten Nadeln ergibt sich, daß die mit dem Elektronenmikroskop erfaßten Bereiche aus bezüglich der Röntgenstrahlung miteinander nicht kohärenten Anteilen (stärker verwackelten „Gitterblöcken") zusammengesetzt sind, daß man also mit dem Elektronenmikroskop hier Sekundärteilchen erfaßt[1]).

[1]) R. Brill, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500.

Dieser Befund ist deshalb sehr bemerkenswert, weil „Mosaikblöckchen" nach der bisherigen Auffassung in der Größenordnung von wenigen 1000 bis ∼100000 Å liegen[1]), als Unterteilungen also

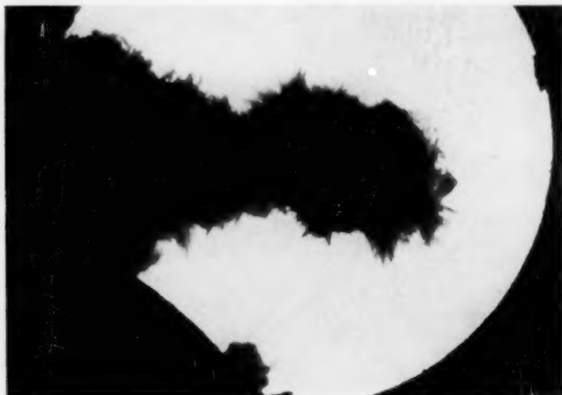


Abb. 4.

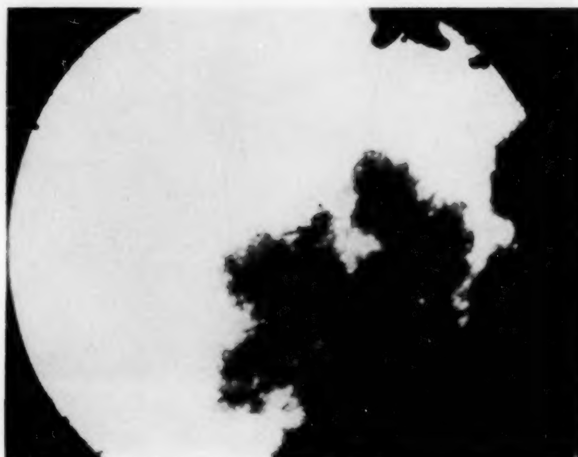


Abb. 5.

nur bei entsprechend größeren Kristallen erwartet werden. Die Erklärung für unseren Befund liegt vielleicht in der Entstehungs-

[1]) H. Ott in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik VII, 2, S. 101 ff. R. Brill und M. Renninger, Ergebnisse d. techn. Röntgenkunde **6** (1938) 141.

geschichte des Ausgangspräparates (vgl. die Darstellungsmethode, bei der das Präparat nicht frei aus Lösung kristallisiert).

Gleichsinnige Unterschiede zwischen den elektronenmikroskopisch und röntgenographisch ermittelten Dimensionen (Tabelle 2 bis 4) ergaben sich weiterhin auch für alle Temperprodukte:

Nach dem Erhitzen auf 150° (Abb. 2) waren die elektronenmikroskopisch sichtbaren Nadeln in der Länge wenig verändert. Doch schienen sie etwas verdickt (100 bis 200 Å).

Sehr interessant ist nun, daß nicht nur während des und nach dem Übergang in das kubische γ-Fe_2O_3 bei 250° und 400° (Abb. 3



Abb. 6.

und 4), sondern sogar nach dem weiteren Übergang in das hexagonale α-Fe_2O_3 bei 500° (Abb. 5) die Nadelform und Nadelgröße der Sekundärteilchen erhalten bleibt, daß also eine zweimalige gründliche, mit einem starken Abfall und Wiederanstieg der Primärteilchengröße verbundene (Tabellen 1 bis 3) Strukturänderung die äußere Erscheinungsform der Sekundärstruktur kaum beeinflußt. Das „Erinnerungsvermögen der festen Materie" im Sinne G. F. Hüttigs[1]) offenbart sich also hier in der Gestalt der Formbeständigkeit der Sekundärstruktur.

Hierzu sei noch folgendes besonders hervorgehoben: Die Untersuchung der Präparatenreihe nach der Emaniermethode Otto Hahns

[1]) G. F. Hüttig, Z. anorg. allg. Chem. **231** (1937) 104 und viele andere Veröffentlichungen von G. F. Hüttig und Mitarbeitern.

hatte unter anderem ergeben, daß nach der Zersetzung des γ-$FeOOH$ zu γ-Fe_2O_3 und Wasser eine starke Zunahme des Emaniervermögens bei Zimmertemperatur vorlag[1]). Dies entspricht dem Röntgenbefund und erweist weiterhin, daß die elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Nädelchen des γ-Fe_2O_3 (Abb. 3 und 4) lockere Sekundäraggregate waren.

Erst nach dem Erhitzen des α-Fe_2O_3 auf 750° (Abb. 6) verschwinden die Nadeln und es entstehen klumpige Sekundäraggregate von zwischen etwa 500 bis 2000 Å Dicke, welche zum Teil deutlich kristalline Begrenzung haben. Bei 750° ist die halbe absolute Schmelztemperatur des α-Fe_2O_3, soweit sich aus der Literatur übersehen läßt[2]), schon gut überschritten. Die beobachtete Formänderung der Sekundäraggregate ist demnach als Folge der in diesem Temperaturgebiet schon stark erhöhten Beweglichkeit der Gitterbausteine im Sinne G. Tammanns gut zu verstehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung wertvoller Apparate.

[1]) W. Schröder, Z. Elektrochem. **46** (1940) 680, Fig. 4. [2]) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Teil B, S. 78 u. 49.

Stuttgart, Laboratorium für Anorg. Chemie der Technischen Hochschule.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

18. Mai 1941.

Über die Struktur der 2. *CH*-Oberschwingung und die Ermittlung integraler Extinktionsäquivalente flüssiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe im Ultrarotspektrum.

Von

R. Suhrmann und **P. Klein**[1]).

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 41.)

1. Es wird eine Ultrarotapparatur verwendet, die wegen ihres beträchtlichen Auflösungsvermögens und ihrer Freiheit von Astigmatismus für quantitative Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten besonders geeignet ist.

2. Zur Eichung der Apparatur werden die Absorptionskurven des reinen Wassers und des Wassers in einer 5·9 mol. *KJ*-Lösung von 0·9 bis 2·67 μ sowie die des Benzols von 1·06 bis 2·81 μ durchgemessen und hierbei eine neue Wasserbande bei 2·565 μ sowie zahlreiche neue Benzolbanden gefunden. Die Banden selbst sind beim Wasser zum Teil etwas, beim Benzol wesentlich schärfer als bei gleichartigen Messungen früherer Autoren.

3. An 53 aliphatischen, aromatischen und zusammengesetzten (fettaromatischen) Kohlenwasserstoffen wird das Spektralgebiet von 1·0 bis 1·6 μ in kleinen Schritten quantitativ durchgemessen und an der 2. *CH*-Oberschwingung sowie der *CH*-Bande bei 1·4 μ eine größere Zahl von Beziehungen zwischen der Konstitution der Moleküle und der Gestalt und Lage der Banden aufgestellt.

4. Beim Vorhandensein von CH_2- und CH_3-Gruppen sowie von negativen Substituenten, der Sauerstoffbrücke und der *CO*-Gruppe, welche die Frequenz der *CH*-Bindungen je nach ihrer Lage im Molekül beeinflussen, setzt sich die 2. *CH*-Oberschwingung aus mehreren gegeneinander verschobenen Teilbanden zusammen. Die Teilbanden bestimmen die Gestalt der Gesamtbande. Auch durch gegenseitige Beeinflussung der Moleküle können Teilbanden zustande kommen. Bei den aliphatischen Körpern erfolgt die Frequenzvergrößerung durch negative Substituenten in der Hauptsache bei den am selben *C*-Atom wie der Substituent sitzenden *H*-Atomen.

5. Die Beeinflussung der 2. *CH*-Oberschwingung der aromatischen Körper durch negative Substituenten und aliphatische Gruppen wird an Hand der Versuchsergebnisse besprochen. Je negativer der Substituent, um so stärker ist die Frequenzvergrößerung. Beim Vorhandensein aliphatischer und aromatischer *CH*-Bindungen erscheinen die zugehörigen Banden der 2. *CH*-Oberschwingung nebeneinander.

6. Durch Ermittlung der Fläche zwischen Frequenzabszisse und Absorptionsbande wird die integrale Extinktion der 2. *CH*-Oberschwingung und der Bande

[1]) D 85.

bei 1·4 μ bei den untersuchten Substanzen ermittelt; sie stellt ein Maß der Anregungswahrscheinlichkeit der betreffenden Bande dar.

Bei den rein aliphatischen und aromatischen Substanzen wird die integrale Extinktion pro CH-Bindung, das Extinktionsäquivalent $E_{CH}^{\text{al.}}$ bzw. $E_{CH}^{\text{ar.}}$ berechnet.

7. In den Grenzkohlenwasserstoffen, den Alkylhalogeniden (außer Äthyl-, Propyl- und Butyljodid), den Äthern sowie im Triäthylamin absorbieren die CH-Bindungen in der 2. CH-Oberschwingung in gleicher Stärke. Beim Cyclohexan und Dioxan merklich stärker. In den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen absorbiert die CH-Bindung viel schwächer, was auf eine Verminderung der Schwingungsfähigkeit der dem negativen Partner bzw. der CO-Gruppe direkt benachbarten CH-Bindungen zurückgeführt werden kann.

8. Die aromatische CH-Bindung absorbiert in der 2. CH-Oberschwingung wesentlich schwächer als die aliphatische und wird durch ein substituiertes Halogenatom kaum in ihrer Schwingungsfähigkeit beeinflußt. Bei mehreren Atomen sowie durch die CN- und NO_2-Gruppe wird ihre Schwingungsfähigkeit stärker herabgesetzt.

Bei den zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen stimmen die aus den aliphatischen und aromatischen Extinktionsäquivalenten berechneten integralen Extinktionswerte bis auf wenige Promille mit den gemessenen Werten überein.

9. Erfährt das Molvolumen bei isomeren Molekülen oder durch aliphatische Ringbildung eine Verringerung, so wird die Intensität der 2. CH-Oberschwingung gesteigert, was auf eine Herabsetzung der gegenseitigen mechanischen Behinderung der Flüssigkeitsmoleküle bei kleinerem Molvolumen und daher geringerer thermischen Bewegung (Drehung) hindeutet.

10. Auf Grund der Versuchsergebnisse ist zu erwarten, daß man aus den erhaltenen Kurven für die 2. CH-Oberschwingung durch Differenzbildung die Absorptionsteilbanden der CH_2- und CH_3-Gruppe sowie beim Vorhandensein negativer Substituenten die der frequenzverschobenen CH-Bindungen getrennt ermitteln und auf diese Weise die wahre Frequenzverschiebung bestimmen kann.

1. Aufgabenstellung.

Ein besonders schwieriges Problem der Ultrarotspektroskopie ist die Frage nach der Intensität der Absorptionsbanden und ihrer Abhängigkeit von der Konstitution der absorbierenden Moleküle. Diese Frage wurde mit Erfolg zuerst von Henri[1]) und Bonino[2]) in Angriff genommen, die zu diesem Zwecke den molaren Extinktionskoeffizienten der bei etwa 3·4 μ gelegenen, der CH-Bindung zugeschriebenen Absorptionsbande bei verschiedenen homologen flüssigen Kohlenwasserstoffen ermittelten und verglichen. Bonino fand, daß der maximale Extinktionskoeffizient ε_2 eines Kohlenwasserstoffes

[1]) V. Henri, Etudes de Photochemie. Paris 1919. [2]) G. B. Bonino, Gazz. chim. Ital. **54** (1924) 16.

einer homologen Reihe durch den maximalen Extinktionskoeffizienten ε_1 eines anderen Körpers dieser Reihe mittels der Beziehung

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_1 + C \cdot \log n_2/n_1 \tag{1}$$

dargestellt werden kann, wobei n_2 und n_1 die Anzahl der *CH*-Bindungen im Molekül jedes der beiden Stoffe bedeuten. C ist eine für die Reihe eigentümliche Konstante. Die Abhängigkeit zwischen ε und n kann nach Bonino[1]) in gewissen Fällen auch noch durch andere Funktionen dargestellt werden.

Das Fehlen einer einfachen linearen Abhängigkeit zwischen ε und n in Gleichung (1) kann in folgender Weise erklärt werden. Bekanntlich sind die Absorptionsbanden von Flüssigkeiten im Ultraroten wesentlich breiter, als man auf Grund der Dispersion der Apparatur und der verwendeten Spaltbreite annehmen sollte. Diese Verbreiterung ist bei Wasser besonders auffällig, sie kann aber auch bei den Alkoholen beobachtet werden, deren Banden bei genügend großer Dispersion und kleiner Spaltbreite bedeutend breiter erscheinen als die mit der gleichen Apparatur gemessenen Absorptionsbanden des Benzols. Als Ursache für die Verbreiterung müssen wir in den genannten Fällen die durch die gegenseitige Einwirkung der Moleküle aufeinander (Assoziation) ausgeübte Dämpfung ansehen, denn eine teilweise Aufhebung dieser Wirkung, z. B. bei Wasser durch Einbringen von Ionen, läßt die Absorptionsbanden der betreffenden Flüssigkeit viel schärfer hervortreten, als dies bei der reinen Substanz der Fall ist[2]).

Außer der durch zwischenmolekulare Kräfte ausgeübten Dämpfung ist bei vielatomigen Molekülen noch eine durch das Vorhandensein gewisser Atomgruppen innerhalb des Moleküls hervorgerufene Verbreiterung der Absorptionsbanden möglich. Während die erstere für das Verhalten verschiedener homologer Reihen maßgebend ist, würde sich die letztere innerhalb desselben Moleküls bei Substitutionen bemerkbar machen.

Wegen der in flüssigen (unverdünnten) Kohlenwasserstoffen häufig vorhandenen Verbreiterung des Schwingungsbereiches ist es nicht zweckmäßig, zum Vergleich der Absorption ein und derselben Atom-

---

[1]) G. B. Bonino, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 876. [2]) R. Suhrmann und F. Breyer, Naturwiss. **19** (1931) 772. Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; (B) **23** (1933) 193. E. Ganz, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 163; **35** (1937) 1; Ann. Physik **28** (1937) 445.

gruppe bei verschiedenen Substanzen den maximalen Extinktionskoeffizienten der zugeordneten Bande zu verwenden. Man muß hierzu vielmehr die von der betreffenden Bande und der Frequenzabszisse eingeschlossene Fläche heranziehen, die in gewissen Grenzen unabhängig von der Bandenverbreiterung ist. Sie stellt den integralen Extinktionskoeffizienten E dar und ist bei konstant gehaltener Frequenz ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit.

Messungen der integralen Absorption der 3. CH-Oberschwingung bei 0·9 μ an Halogenderivaten des Methans, Äthans und Äthylens führten zum Zwecke der Bestimmung des Dipolmomentes bei homöopolarer Bindung TIMM und MECKE[1]) durch. Sie fanden die Absorptionsstärke dieser CH-Frequenz in erster Näherung der Anzahl der CH-Bindungen im Molekül proportional. Auf Grund von Absorptionsmessungen an der 2. CH-Oberschwingung bei 1·20 μ (aliphatisch) bzw. 1·14 μ (aromatisch) ermittelten SUHRMANN und KLEIN[2]), durch die obigen Überlegungen veranlaßt, die „integralen Extinktionsäquivalente" der aliphatischen und der aromatischen 2. CH-Oberschwingung, indem sie die integrale Extinktion der betreffenden Bande durch die Zahl der im Molekül vorhandenen CH-Bindungen dividierten. Aus diesen Äquivalenten ließ sich die integrale Extinktion anderer aliphatischer, aromatischer und gemischter Kohlenwasserstoffe für die 2. CH-Oberschwingung berechnen, so daß hiermit ein neuer Weg zur Konstitutionsermittlung gegeben war. Neuerdings führte KEMPTER[3]) Messungen der Gesamtabsorption an der 3. CH-Oberschwingung bei 0·91 μ (aliphatisch) und 0·87 μ (aromatisch) an 11 Benzolderivaten durch und fand zwischen 3 und 9 aliphatischen sowie 3 und 6 aromatischen CH-Bindungen Proportionalität von Absorptionsstärke und Anzahl der Bindungen.

In der vorliegenden Arbeit werden die oben erwähnten Ergebnisse an der 2. CH-Oberschwingung auf das Spektralgebiet von 1·0 bis 1·6 μ und auf 53 aliphatische, aromatische und gemischte Kohlenwasserstoffe erweitert und eine Reihe gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Konstitution einerseits und Frequenz, Bandenstruktur, Halbwertsbreite (Dämpfung) und integraler Extinktion andererseits aufgestellt.

---

[1]) B. TIMM und R. MECKE, Z. Physik **98** (1936) 363. [2]) R. SUHRMANN und P. KLEIN, X. Internat. Chemie-Kongreß. Rom 1938. Bd. II, S. 525. [3]) H. KEMPTER, Z. Physik **116** (1940) 1.

2. Versuchsanordnung und Reinigung der Substanzen.

Die zu den Messungen verwandte Ultrarotapparatur[1]) bestand aus einem als Monochromator dienenden Spiegelspektrometer mit WADSWORTH-System und einem Vakuumthermoelement als Strahlungsempfänger, dessen Thermokraft mit einem Galvanometer gemessen wurde. Als Strahlungsquelle diente eine 500-Watt-Kinolampe, die sich in einem wassergekühlten Metallkasten befand, so daß sie keine störende Strahlung abgab. Die Lampe wurde mit einer Institutsbatterie betrieben.

Die Strahlung der Kinolampe wurde durch eine Quarzlinse von 13 cm Brennweite auf den Eintrittsspalt des Monochromators konzentriert. Vorher passierte das Licht noch eine Blende und die Absorptionströge.

Das Spiegelspektrometer einfacher Zerlegung (Firma Dr. C. Leiß, Berlin) war mit einem Quarz-Cornu-Prisma von 6 cm Höhe und 8 cm Seitenlänge ausgerüstet. Der Strahlengang im Instrument hatte den von CZERNY und PLETTIG[2]) angegebenen Verlauf, durch den der Astigmatismus auf ein Minimum beschränkt wird[3]). An Stelle des Austrittsspaltes befand sich am Spektrometer ein Vakuumthermoelement nach C. MÜLLER (Berlin), welches fadenförmig ausgebildet war und eine Breite von 0·05 mm hatte. Der Monochromator war von einem innen geschwärzten, außen blanken Schutzkasten aus Eisenblech umgeben. Das Thermoelementgehäuse war in Watte eingepackt. Eine fein regulierbare Gasheizung sorgte für Temperaturkonstanz von 20° C im Arbeitszimmer. Durch diese Maßnahmen wurde eine sehr gute Konstanz des Galvanometernullpunktes erzielt, der sich im Laufe der Messungen nur um Millimeter verschob.

Das Drehspulspiegelgalvanometer nach ZERNICKE war von der Firma Kipp & Zonen, Type Zc. Es war an einer JULIUSschen Aufhängung befestigt. Der Skalenabstand betrug 3·70 m.

Die Trommel des Spektrometers war durch einen doppelten Schneckentrieb auf eine Bogensekunde genau einstellbar. Der Zusammenhang zwischen Trommelteilung und Wellenlänge wurde aus der bekannten Dispersionskurve entnommen. Als Bezugspunkt diente die Natrium-*D*-Linie. Die Breite des Eintrittsspaltes betrug 0·08 mm, welche einer mittleren spektralen Spaltbreite von 14 mμ bei 1·0 bis 1·7 μ entsprach. Den weiteren Verlauf der spektralen Spaltbreite ersieht man aus folgender Tabelle.

Tabelle 1.

Spektralbereich in μ	1·0 bis 1·7	1·7 bis 2·5	2·5 bis 2·8
Mittlere spektrale Spaltbreite in mμ	14	11	8
Spektrale Spaltbreite in sec^{-1}	0·33 · 10^{13} bei 1·1 μ		
	0·19 · 10^{13} bei 1·5 μ		

Die Absorptionströge der Firma C. Zeiß bestanden für die Schichtdicken von 1·0014 cm und 0·1387 cm nach G. SCHEIBE[4]) aus plangeschliffenen Glasringen

[1]) Für seine wertvolle Unterstützung bei der Aufstellung der Apparatur sind wir Herrn Dr. W. MISCHKE zu besonderem Dank verpflichtet. [2]) M. CZERNY und V. PLETTIG, Z. Physik **63** (1930) 590. [3]) C. LEISS, Z. Physik **72** (1931) 822. [4]) G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1931.

von 3 cm innerem Durchmesser, die mit Quarzplatten von 4 cm Durchmesser verschlossen wurden, oder für Schichtdicken von 0·01 und 0·002 cm aus einer Vertiefung von 2·6 cm Durchmesser, die in einer Quarzplatte eingeschliffen war, und die eine zweite Quarzplatte abdeckte.

Die Quarzplattenpaare wurden untereinander als Leertröge auf gleiche Durchlässigkeit geeicht und gezeichnet und später für alle Messungen so benutzt. Um etwaige geringe Abweichungen auszuschalten, wurden vor jeder Meßreihe der Absorptionstrog und der Vergleichstrog in einem Spektralgebiet, in dem keine Absorption vorhanden war (0·69 μ), nochmals auf gleiche Durchlässigkeit geprüft. Der so erhaltene Faktor (Größenordnung 1·01) ging in die Messung ein. Daß dies zulässig war, wurde vorher mit in diesem Spektralgebiet nicht absorbierendem Tetrachlorkohlenstoff geprüft, wobei der Faktor über das gesamte in Frage kommende Gebiet (0·85 bis 2·8 μ) konstant blieb.

Unter Berücksichtigung des Faktors wurden Abweichungen vom Lambertschen Gesetz nicht beobachtet, wenn man die Schichtdicke des Meßtroges von 1 auf 2 cm vergrößerte. Da bei verschiedenen Substanzen die Absorptionsspektren die gleichen waren, wenn man einmal gegen den 0·002-cm-Trog, gefüllt mit derselben Lösung wie der Meßtrog, und das andere Mal gegen einen mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten Trog maß, wurden die Messungen wegen der praktischeren Handhabung mit einem 0·01-cm-Trog, der mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllt war, als Vergleichstrog ausgeführt.

Zur Prüfung der Lage des Spektrums wurde die Benzolbande bei 1·143 μ regelmäßig durchgemessen. Meistens war die Lage unverändert; geringe Verschiebungen (etwa 1 mμ) wurden durch Nachstellen der Sekundenskala behoben.

Der Abstand der Meßpunkte betrug im allgemeinen 15 Teile (Sekunden) der Spektrometertrommel, in der Nähe eines Maximums wurde alle 5 Sekunden eine Messung ausgeführt. Bezogen auf die spektrale Spaltbreite bedeutet das 2 bzw. 6 Meßpunkte pro spektrale Spaltbreite.

Die untersuchten Substanzen wurden zum größten Teil von den Firmen E. Merck oder Schering-Kahlbaum in dem best erhältlichen Reinheitsgrade bezogen. Sie wurden dann noch (mit wenigen Ausnahmen in der aromatischen Reihe) unter Konstanthaltung des Siedepunktes auf mindestens 1°, in den meisten Fällen auf ± 0·2°, oft mehrmals fraktioniert destilliert. Manche Substanzen sind noch vorher mit Phosphorpentoxyd (z. B. Nitrile, Cyclohexan) oder Natrium getrocknet oder mit *A*-Kohle oder Silber (Jodide) behandelt worden. Substanzen, bei denen bei Temperaturerhöhung Zersetzungsgefahr besteht, wurden unter vermindertem Druck (etwa 12 mm *Hg*) destilliert. Methyläthylketon wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt. Der Salpetersäureäthylester wurde aus festem Silbernitrat und Äthyljodid hergestellt. Pentan, Hexan und Heptan sind synthetisch gewonnen.

Die Dichte der Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines Pyknometers bei einer Raumtemperatur von 20° C (± 0·1°) bestimmt.

In Tabelle 6 sind die untersuchten Substanzen verzeichnet und deren gefundene Dichten D_4^{20} sowie die daraus berechneten Molvolumen V in Kubikzentimetern angegeben.

3. Eichung der Apparatur.

Zur Eichung der Apparatur wurden die Banden des Wassers und des Benzols aufgenommen und mit den Ergebnissen anderer Beobachter verglichen. Tabelle 2 verzeichnet das Resultat für die Lage der Wasserbanden und Tabelle 3 für die Extinktionswerte ε der Absorptionsmaxima, die nach der Beziehung

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot d} \tag{2}$$

ermittelt wurden, wobei für die in Tabelle 3 angegebenen Werte die Konzentration $c = 1$ gesetzt wurde; d ist die Schichtdicke in Zentimetern.

Tabelle 2. Lage der Wasserabsorptionsbanden in μ.

Aschkinass[1]	Collins[2]	Ellis[3]	Dreisch[4]	Suhrmann u. Breyer[5]	Buss[6]	Verfasser
1·00	0·97	0·99	0·995	0·977	0·98	0·980
1·25	1·20	1·185	1·21	1·200	1·20	1·201
1·50	1·44	1·44	1·475	1·453	1·46	1·461
				1·79		1·794
1·94	2·00	1·96	1·97	1·957	1·96	1·940
						2·565

Tabelle 3. Extinktionswerte ε des Wassers in cm^{-1}.

Wellenlänge in μ	Aschkinass	Guy, Schaeffer u. Jones[7]	Collins	Dreisch	Suhrmann u. Breyer	Verfasser
0·980	0·181	0·194	0·195	0·200	0·187	0·195
1·201	0·530	0·563	0·530	0·564	0·524	0·535
1·461	16·7		12·8	13·3	12·50	12·97
1·794					3·96	3·85
1·940	53·6		44·7	45·2	47·1	53·8
2·565						42·6

Abb. 1 enthält die Absorptionskurve des reinen Wassers (ausgezogen) von 0·9 bis 2·67 μ. Auf der Abszisse sind die Spektrometertrommelteile linear und darüber die Wellenlängen in μ eingetragen. Außerdem wurde die Absorptionskurve des Wassers in einer 5·9 mol. *KJ*-Lösung gemessen und in Abb. 1 (gestrichelt) eingezeichnet. Der Vergleich dieser Kurve mit der von Suhrmann und Breyer[5]) früher

---

1) E. Aschkinass, Wied. Ann. **55** (1895) 401. 2) J. R. Collins, Physic. Rev. **20** (1922) 486. 3) J. W. Ellis, J. opt. Soc. Amer. **8** (1924) 1. 4) Th. Dreisch, Z. Physik **30** (1924) 200. 5) R. Suhrmann und F. Breyer, Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17. 6) G. Buss, Z. Physik **82** (1933) 445. 7) Guy, Schaeffer und Jones, Physik. Z. **15** (1914) 447.

gemessenen läßt erkennen, daß durch die Verminderung des Astigmatismus im Ultrarotmonochromator eine weitere Verschärfung der verhältnismäßig scharfen Wasserbanden der Lösung erreicht wird, während die breiten Banden hierdurch nicht merklich beeinflußt werden.

Die in Abb. 1 deutlich zu erkennende Wasserbande bei 2·565 μ wurde neu gefunden und ist der 2·97-μ-Bande in ähnlicher Weise vorgelagert wie die 1·79-μ-Bande der 1·94-μ-Bande.

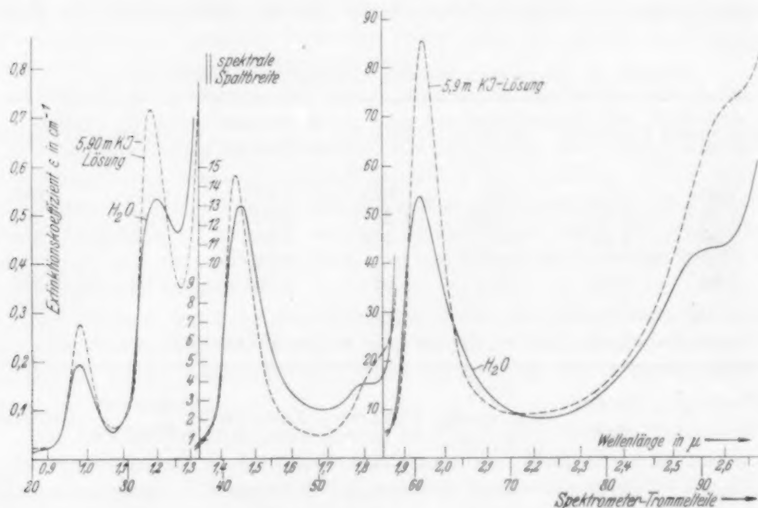


Abb. 1. Ausgezogen: Extinktionskoeffizient ($c = 1$) des reinen Wassers bei 20° C; gestrichelt: Extinktionskoeffizient des Wassers in einer 5·9 mol. KJ-Lösung bei 20° C.

Die sehr gute, die Ergebnisse früherer Forscher übertreffende Wiedergabe der Absorptionsbanden durch die verwendete Apparatur ist auch aus Abb. 2 zu erkennen, in der das Absorptionsspektrum des Benzols von 1·06 bis 2·81 μ eingezeichnet ist. Zum Vergleich sind die Maxima bzw. Minima der von Buss[1]) erhaltenen Benzolkurve eingetragen. Sie zeigen, daß auch die Benzolbanden jetzt viel schärfer hervortreten. Auch aus den neu gefundenen Aufspaltungen, z. B. der Banden bei 2·16 und 2·54 μ oder des Nebenmaximums (1·641 μ) der bei 1·685 μ gelegenen 1. CH-Oberschwingung des Benzols, geht die Leistungsfähigkeit der Apparatur hervor, die zum Teil auch durch

[1]) G. Buss, Z. Physik **82** (1933) 445.

den schmalen Eintrittsspalt und das als Austrittsspalt angeordnete Thermoelement erreicht wurde.

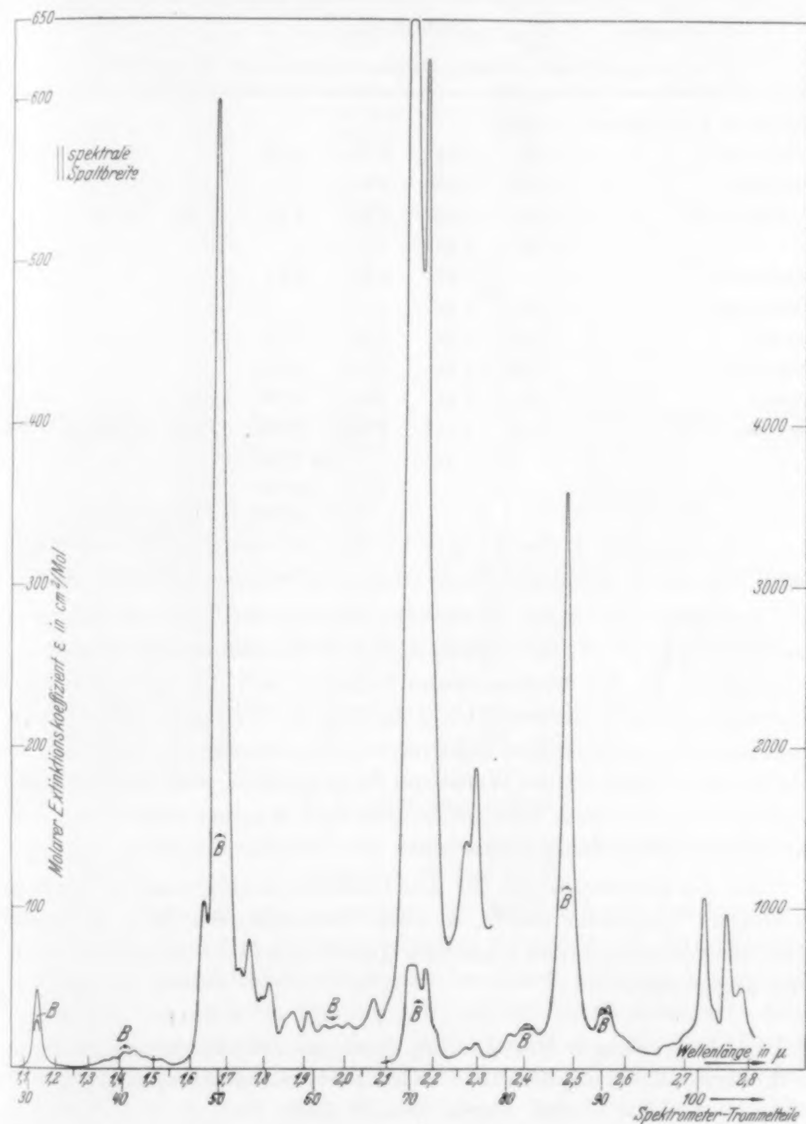


Abb. 2. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) des Benzols bei 20° C. *B* = Werte von Buss.

Den Vergleich der Wellenlängen einiger Absorptionsmaxima von Benzol mit denen anderer Autoren enthält Tabelle 4.

Tabelle 4.

Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Benzol in μ.

Barnes u. Fulweiler[1])	1·1409						
Puccianti[2])	1·13	1·44	1·71	2·16			2·49
Pettit[3])	1·135	1·430	1·68				
Daugherty[4])	1·12	1·40	1·66	2·17	(2·29)	(2·37)	2·45
	(1·14)	1·43					
Coblentz[5])		1·43	1·68	2·18			2·49
Coblentz[6])	1·14	1·41					
Ellis[7])	1·145	1·39	1·66	2·18			
Dreisch[8])	1·179	1·45	1·688	2·188			2·486
Buss[9])	1·14	1·42	1·68	2·167	(2·28)	(2·39)	2·46
Verfasser	1·143	1·417	1·685	2·151	2·290	2·368	2·488
		1·446		bis 2·163			
				2·187			

Die Lage der 1. Bande mit 1·143 μ ist somit etwa das Mittel der Werte von Barnes und Fulweiler (1·1409 μ) und Ellis (1·145 μ).

In Tabelle 5 sind alle gefundenen Maxima und deren Extinktionskoeffizienten ε ($c=1$) bzw. deren molare Extinktionskoeffizienten ε_{mol} verzeichnet. In der letzten Spalte befinden sich die entsprechenden Werte von Buss[9]), die aus Abb. 5 der Arbeit „Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen" entnommen worden sind. Es wurden zum Vergleich die Werte von Buss gewählt, weil die Messungen anderer Autoren noch weniger ausgeprägte Maxima zeigen, die Auflösung bei ihnen also geringer war.

Da die Konzentration für den molaren Extinktionskoeffizienten in Mol/cm³ eingesetzt wurde, ist seine Dimension cm²/Mol. In diesem Maß wird er auch in den folgenden Tabellen und Abbildungen durchweg angegeben.

---

[1]) J. Barnes und W. H. Fulweiler, Physic. Rev. **32** (1928) 618. [2]) L. Puccianti, Physik. Z. **1** (1899) 49, 494. [3]) E. Pettit, Astrophys. Journ. **66** (1927) 43. [4]) J. F. Daugherty, Physic. Rev. **34** (1929) 1549. [5]) W. Coblentz, Investigations of infrared spectra. Washington 1905. [6]) W. Coblentz, Sci. Pap. Bur. Stand. Nr. 418, **1921**. [7]) J. W. Ellis, Physic. Rev. **23** (1924) 48. [8]) Th. Dreisch, Z. Physik **30** (1924) 200. [9]) G. Buss, Z. Physik **82** (1933) 445.

Tabelle 5. Wellenlängen λ und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima von Benzol.

λ in μ	ε in cm^{-1}	ε mol in $\frac{cm^2}{Mol}$	ε (Buss) in cm^{-1}
1·143	0·556	49·6	0·33
1·306	0·0244	2·18	
1·354	0·0618	5·50	
1·382	0·0787	7·00	
1·417	0·116	10·3	
1·446	0·131	11·6	0·15
1·476	0·0855	7·60	
1·520	0·066	5·90	
1·641	1·19	106	1·60
1·685	6·75	600	
1·738	0·705	62·7	
1·763	0·912	81·2	
1·793	0·505	45·0	
1·814	0·605	53·8	
1·873	0·400	35·6	
1·951	0·309	27·5	0·35
1·984	0·310	27·6	
2·009	0·324	28·8	
2·070	0·494	44·0	
2·151 bis 2·163	7·37	656	4·7
2·187	7,10	632	
2·273	1·41	126	
2·290	1·87	166	
2·368	2,47	220	
2·404	3·24	288	2·9
2·488	41·3	3680	12·7
2·556	4·35	387	4·1
2·569	4·60	410	
2·731	12·1	1080	
2·765	11·0	980	
2·789	5·7	507	

4. Versuchsergebnisse.

a) Absorptionsbanden der untersuchten Kohlenwasserstoffe zwischen 1·0 und 1·6 μ.

Wie man aus Abb. 2 ersieht, ist die 2. Oberschwingung der aromatischen *CH*-Bindung bei etwa 1·14 μ für die Ermittlung des integralen Extinktionskoeffizienten besonders geeignet, da sie scharf abgesetzt ist und die Minima auf beiden Seiten besonders niedrig liegen. Das gleiche ist bei der 2. *CH*-Oberschwingung der aliphatischen Körper bei etwa 1·2 μ der Fall, wie z. B. Abb. 3 für Pentan, Hexan und Heptan zeigt. Neben dieser Bande tritt im Spektrum der aliphatischen Kohlenwasserstoffe noch eine weitere, allerdings weniger ausgeprägte bei etwa 1·4 μ auf, die ebenfalls der *CH*-Bindung zugeordnet werden muß, da sie auch im Spektrum der nur eine

CH_3-, CH_2- oder CH-Gruppe enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe vorkommt. So ist sie z. B. in Abb. 4 im Spektrum des $CH_3 \cdot J$, $CH_3 \cdot CN$, $CH_2 \cdot Cl_2$ und des $CH \cdot Br_3$ deutlich zu erkennen. Je kleiner die Zahl der CH-Bindungen, um so ausgeprägter tritt sie in Erscheinung; sie verschwindet jedoch, wenn keine CH-Bindungen mehr vorhanden sind, wie beim CCl_4, das in diesem Spektralgebiet überhaupt nicht absorbiert.

Auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe weisen bei 1·4 μ eine Absorptionsbande auf. Sie ist aber wesentlich niedriger als die der aliphatischen und häufig stark gegliedert, wie z. B. Abb. 2 erkennen läßt.

Die im Spektralgebiet von 1·0 bis 1·6 μ ermittelten Absorptionskurven der in Tabelle 6 aufgeführten Substanzen sind in Abb. 3 bis 14 eingezeichnet; als Abszisse ist die Schwingungszahl, als Ordinate der Extinktionskoeffizient in cm²/Mol aufgetragen; die Konzentration wurde also in Mol/cm³ in Gleichung (2) eingesetzt. Tabelle 6 enthält die Frequenzen bzw. Wellenlängen der im Gebiet von 1·0 bis 1·6 μ gefundenen Absorptionsbanden sowie die molaren Extinktionswerte der Bandenmaxima. Die 2. CH-Oberschwingung bei 1·2 bzw. 1·14 μ sowie (bei den aliphatischen Substanzen) die stärkste der bei 1·4 μ gelegenen Teilbanden sind im Druck hervorgehoben.

Während die 1·2-μ-Bande beim Cyclohexan symmetrisch gebaut ist, hat sie beim Pentan, Hexan und Heptan eine etwas unsymmetrische Gestalt (Abb. 3). Sie besteht nämlich aus zwei Teilbanden[1]): einer kurzwelligen, die der CH_3-Gruppe zugeordnet werden muß, und einer langwelligen, der CH_2-Gruppe zugehörigen. Da die Intensität der CH_2-Teilbande mit zunehmender Zahl von CH_2-Gruppen anwächst, verschiebt sich die maximale Extinktion der beobachteten Gesamtbande mit wachsendem Molgewicht zu längeren Wellen, wie man aus Tabelle 6 entnimmt.

Wegen der Verschiedenheit der CH-Frequenz in der CH_3- und CH_2-Gruppe erhält man beim Vorhandensein beider Gruppen bei der üblichen Ermittlung der für die Dämpfung der Schwingungen charakteristischen Halbwertsbreite der Bande nur die scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu$, die zu groß gefunden wird. Das gleiche ist der Fall, wenn die Schwingungen eines Teiles der im Molekül vorhandenen CH-Bindungen z. B. durch einen Substituenten eine verhältnismäßig

[1]) F. S. Brackett, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **14** (1928) 857.

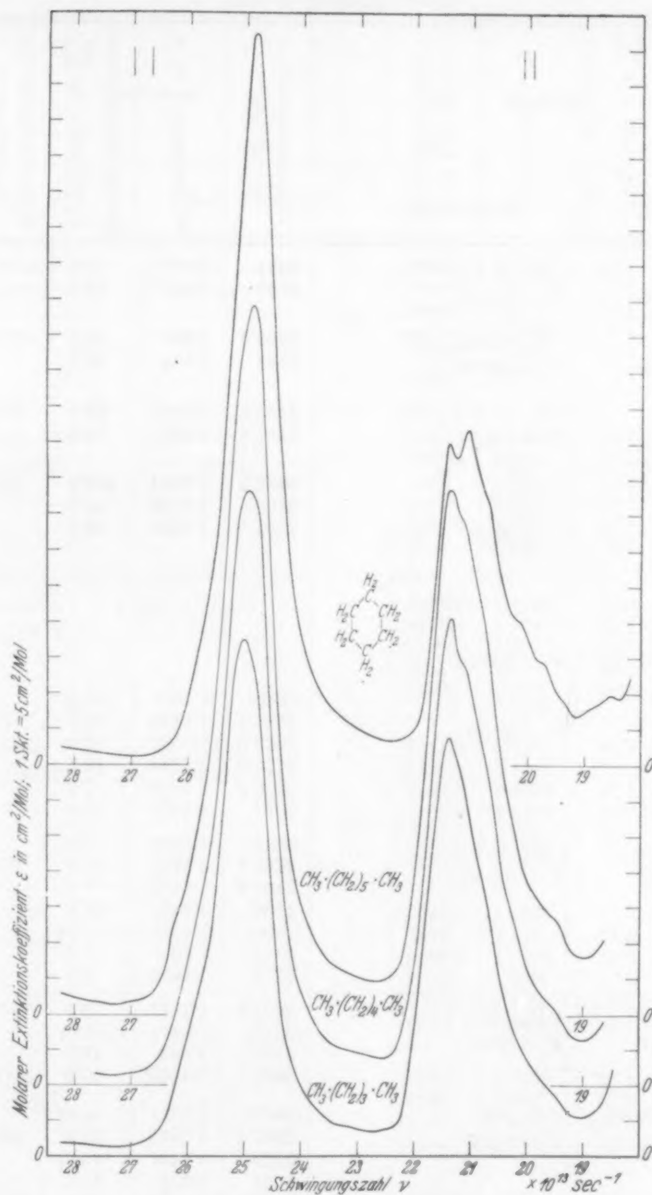


Abb. 3. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Tabelle 6.

Abbildung	Substanz Dichte D_4^{20}	Substanz Molvolumen V	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
3	*n*-Pentan $D_4^{20} = 0{\cdot}6271$	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ $V = 114{\cdot}97$	**2501** **2139**	**1·199** **1·403**	**72·4** **58·8**	100·5	85·0
3	*n*-Hexan $D_4^{20} = 0{\cdot}6724$	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$ $V = 128{\cdot}06$	**2494·5** **2135**	**1·203** **1·405**	**83·2** **65·7**	102·8	85·0
3	*n*-Heptan $D_4^{20} = 0{\cdot}6831$	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$ $V = 146{\cdot}58$	**2486·5** **2137·5**	**1·2065** **1·4035**	**99·2** **73·6**	99·0	80·0
3	Cyclohexan $D_4^{20} = 0{\cdot}7776$	H_2 C H_2C CH_2 H_2C CH_2 C H_2 $V = 108{\cdot}14$	**2482·5** **2139·5** **2105·8**	**1·2084** **1·4022** **1·4246**	**102·0** **45·2** **46·9**	**84·5**	84·5
4	Methyljodid $D_4^{20} = 2{\cdot}2681$	$CH_3 \cdot J$ $V = 62{\cdot}59$	(2640) **2587·5** 2222·5 **2175·0** 2068·8 2017	(1·136) **1·1594** 1·350 **1·3793** 1·4500 1·4875	(12·2) **25·7** 12·0 **19·1** 7·5 14·9	72·5	59·0
4	Methylcyanid $D_4^{20} = 0{\cdot}7822$	$CH_3 \cdot CN$ $V = 52{\cdot}46$	(2644) **2563·3** 2462·5 **2160** (2096) 2043 1875	(1·135) **1·1704** 1·2183 **1·389** (1·431) 1·468 1·1600	(3·4) **15·3** 1·8 **21·6** (7·0) 7·2 7·3	67·5	59·0
4	Nitromethan $D_4^{20} = 1{\cdot}1371$	$CH_3 \cdot NO_2$ $V = 53{\cdot}68$	**2605·8** (2237) **2191** 2097·5	**1·1513** (1·341) **1·369** 1·4302	**9·3** (11·3) **16·6** 10·9	110·0	88·5
4	Methylenchlorid $D_4^{20} = 1{\cdot}3266$	$CH_2 : Cl_2$ $V = 64{\cdot}03$	(2667) **2597·5** (2229) 2181 **2102·5** 2025·5 (1995) (1925)	(1·125) **1·1549** (1·346) 1·375 **1·427** 1·4811 (1·504) (1·558)	(4·0) **21·3** (4·0) 14·2 **21·7** 6·0 (3,4) (1·3)	54·5	55·0

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
4	Bromoform	$CH \vdots Br_3$	**2598·7**	**1·1544**	**16·4**	**40·8**	**40·8**
	D_4^{20} = 2·8915	V = 87·42	2432·5	1·233	0·8		
			2090·5	**1·4351**	**32·4**		
			1960·0	1·5306	2·1		
			1923·0	1·5601	3·0		
			1896	1·582	3·7		
4	Pentachloräthan	$CCl_3 \cdot CHCl_2$	**2573·7**	**1·1656**	**13·8**	**39·5**	**39·5**
	D_4^{20} = 1·6796	V = 120·44	2462·5	1·218	1·4		
			2340	1·282	0·4		
			(2110)	(1·422)	(11·7)		
			2096·5	**1·431**	**17·4**		
			1990	1·508	2·7		
5	Äthylbromid	$CH_3 \cdot CH_2Br$	**2560·0**	**1·1719**	**36·0**	90·0	75·0
	D_4^{20} = 1·4643	V = 74·41	**2156**	**1·392**	**27·4**		
			(2109)	(1·423)	(22·2)		
			2041	1·470	13·2		
			(1963)	(1·528)	(4·2)		
5	Äthyljodid	$CH_3 \cdot CH_2J$	**2561·3**	**1·1713**	**38·2**	96·5	70·0
	D_4^{20} = 1·9282	V = 80·89	(2512)	(1·194)	(23)		
			2154	**1·3929**	**27·4**		
			2107·5	1·4235	22·3		
			2025	1·481	14·5		
			1967·5	1·5248	5·8		
5	Äthylcyanid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	(2628)	(1·142)	(7·5)		
	D_4^{20} = 0·7847	V = 70·16	**2547**	**1·178**	**28·6**	74·5	67·5
			2160·7	**1·3885**	**25·9**		
			(2100)	(1·429)	(17·0)		
			(2055)	(1·460)	(10·3)		
			(1943)	(1·544)	(4·0)		
5	Nitroäthan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	**2565·0**	**1·1696**	**23·4**	92·0	77·0
	D_4^{20} = 1·0463	V = 71·73	**2169**	**1·383**	**26·2**		
			(2126)	(1·411)	(23·1)		
			(1984)	(1·512)	(4·8)		
5	Äthylnitrat	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$	**2552·5**	**1·1753**	**26·7**	82·5	66·5
	D_4^{20} = 1·1082	V = 82·16	**2163**	**1·387**	**27·7**		
			(2125)	(1·412)	(25)		
			(1985)	(1·511)	(5·6)		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
6	1, 2-Dichloräthan $D_4^{20} = 1·2547$	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ $V = 78·86$	(2655) **2565·0** (2163) **2125·0** 2082·5 (2030) (1985) (1914)	(1·130) **1·1696** (1·387) **1·4118** 1·4406 (1·478) (1·511) (1·567)	(4·3) **33·4** (17·8) **19·0** 18·0 (8·5) (5·2) (2·4)	60·8	56·5
6	1, 1, 2, 2-Tetrachloräthan $D_4^{20} = 1·5954$	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$ $V = 105·22$	**2576·2** 2476·2 **2096·5** (2037) (1993) 1973·3 (1939)	**1·1645** 1·2115 **1·4309** (1·473) (1·505) 1·5203 (1·547)	**23·0** 3·0 **31·3** (2·3) (3·2) 5·0 (2·6)	**43·0**	43·0
6	Triäthylamin $D_4^{20} = 0·7273$	$N(CH_2 \cdot CH_3)_3$ $V = 139·04$	(2618) **2524·5** **2357·5** **2138·8** (2075) 2037·5 (1956)	(1·146) **1·1883** **1·2725** **1·4026** (1·446) 1·4724 (1·534)	(19·0) **82·2** **22·8** **76·8** (43·3) 36·8 (19·3)	85·5	82·5
7	Dichloräthylen cis. $D_4^{20} = 1·2835$	$HC = CH$ $Cl \quad Cl$ $V = 75·53$	**2655·0** (2537) 2282·0 **2143·7** 2052·5 2006 (1920)	**1·1299** (1·183) 1·3146 **1·3995** 1·462 1·4955 (1·563)	**20·8** (0·8) 2·5 **13·6** 5·2 5·3 (1·8)	**60·8**	60·8
7	Dichloräthylen trans. $D_4^{20} = 1·2565$	Cl $HC = CH$ Cl $V = 77·15$	**2662·5** 2522·5 2281·2 **2156·2** 2058·8	**1·1268** 1·189 1·3151 **1·3913** 1·4571	**14·2** 0·6 2·6 **16·3** 7·2	**61·8**	61·8
8	*n*-Propylchlorid $D_4^{20} = 0·8923$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ $V = 88·00$	**2537·0** **2141·2** (2085) (2045) (1983)	**1·1825** **1·4011** (1·439) (1·467) (1·513)	**45·6** **35·2** (23·4) (15·2) (7·0)	98·0	89·0

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz Dichte D_4^{20}	Substanz Molvolumen V	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions-koeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
8	*n*-Propylbromid $D_4^{20} = 1·3548$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ $V = 90·77$	**2545·0** **2142·5** (2089) (2041) (1983)	**1·1788** **1·4002** (1·436) (1·470) (1·513)	**42·8** **34·7** (23·8) (16·8) (8·0)	110·0	88·5
8	*i*-Propylbromid $D_4^{20} = 1·3156$	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$ $V = 93·48$	**2531·2** **2154·5** (2089) 2045·0 (2003)	**1·1852** **1·3924** (1·436) 1·4670 (1·498)	**46·6** **35·2** (22·0) 15.6 (8·8)	88·0	73·0
8	*n*-Propyljodid $D_4^{20} = 1·7454$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$ $V = 97·39$	**2546·2** **2138** (2089) (2035) (1973)	**1·1782** **1·403** (1·436) (1·474) (1·521)	**44·1** **33·8** (23·3) (16·5) (8·5)	113·0	80·0
8	*i*-Propyljodid $D_4^{20} = 1·7010$	$CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$ $V = 99·93$	**2522·5** **2153·2** (2104) (2076) 2034·5	**1·1893** **1·3933** (1·426) (1·445) 1·4746	**48·8** **36·9** (25·4) (21·8) 18·9	103·0	91·0
9	*n*-Butylchlorid $D_4^{20} = 1·8855$	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Cl$ $V = 104·49$	**2518·7** **2134·3** (1965)	**1·1911** **1·4056** (1·527)	**51·8** **44·0** (8·4)	115·5	108·0
9	*n*-Butylbromid $D_4^{20} = 1·2768$	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Br$ $V = 107·30$	**2514·5** **2138·8** (2074) (1965)	**1·1931** **1·4026** (1·447) (1·527)	**48·3** **42·1** (29·0) (8·4)	130·0	110·0
9	*n*-Butyljodid $D_4^{20} = 1·6146$	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2J$ $V = 113·96$	**2515·0** **2135·0** (2088) (1960)	**1·1928** **1·4051** (1·437) (1·531)	**48·0** **41·2** (31·4) (9·2)	135·0	117·0
9	*n*-Butylcyanid $D_4^{20} = 0·8001$	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ $V = 103·84$	**2517·0** **2123·2** (2089) (1985)	**1·1919** **1·4130** (1·436) (1·511)	**53·6** **47·4** (35·5) (10·1)	93·2	88·5
10	Aceton $D_4^{20} = 0·7909$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$ $V = 73·39$	**2546·2** (2189) **2155·0** (2045) 1906·3	**1·1782** (1·371) **1·3921** (1·467) 1·5737	**22·2** (23·3) **29·2** (12·1) 5·8	108·3	87·5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz Dichte D_4^{20}	Molvolumen V	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
10	Methyläthylketon $D_4^{20} = 0·8074$	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $V = 89·26$	**2535·5** **2137·0** (1951)	**1·1832** **1·4038** (1·538)	**36·4** **44·6** (8·0)	105·3	101·5
10	Diäthylketon $D_4^{20} = 0·8171$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $V = 105·35$	**2533·5** (2580) **2143·7** (1963)	**1·1841** (1·163) **1·3995** (1·528)	**50·3** (42·8) **52·0** (10·2)	104·0	93·0
11	Diäthyläther $D_4^{20} = 0·7144$	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$ $V = 103·69$	(2616) **2533·2** **2434·5** **2140·0** 2080·8	(1,147) **1·1843** **1·2323** **1·4019** 1·4418	(12·8) **47·0** **34·3** **49·6** 37·3		
11	Dipropyläther $D_4^{20} = 0·7488$	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$ $V = 136·37$	**2513·3** **(2433)** **2131·2** (2080) (1988)	**1·1937** **(1·233)** **1·4077** (1·442) (1·509)	**75·4** **(37·4)** **68·0** (54·9) (25·3)		
12	Dioxan $D_4^{20} = 1·0335$	O H_2C CH_2 H_2C CH_2 O $V = 85·21$	**2536·0** **2451·2** **2148·8** 2099·5 2047·5	**1·1830** **1·2239** **1·3961** 1·429 1·465	**37·1** **33·7** **32·2** 28·7 26·9		
12	Methylendimethyläther $D_4^{20} = 0·8620$	$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$ $V = 88·24$	**(2550)** **2497·5** (2163) **2107·5**	**(1·177)** **1·2012** (1·387) **1·4235**	**(31·3)** **39·5** (46·2) **60·8**	148·0	103·4
13	Benzol $D_4^{20} = 0·8766$	H C HC CH HC CH C H $V = 89·04$	**2623·7** (2298) (2215) 2170·0 2117·5 2075·0 (2033) 1973·7	**1·1434** (1·306) (1·354) 1·3825 1·417 1·4458 (1·476) 1·5200	**49·6** (2·2) (5·5) 7·0 10·3 11·6 (7·6) 5·9	**57·5**	57·5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz: Dichte D_4^{20}	Substanz: Molvolumen V	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
13	Chlorbenzol $D_4^{20} = 1·1058$	H C HC CCl HC CH C H $V = 101·73$	**2635·8** (2295) (2222) (2170) 2097·5 2000·0	**1·1382** (1·307) (1·351) (1·383) 1·4302 1·5000	**38·6** (1·6) (4·2) (5·6) 8·6 5·6	**60·8**	**60·8**
13	Brombenzol $D_4^{20} = 1·4954$	H C HC CBr HC CH C H $V = 104·96$	**2633·8** (2200) (2173) 2098·9 1996·3	**1·1390** (1·364) (1·381) 1·4293 1·5028	**39·5** (4·2) (5·7) 8·9 5·8	**61·7**	**61·7**
13	Jodbenzol $D_4^{20} = 1·8268$	H C HC CJ HC CH C H $V = 111·65$	**2628·0** (2276) (2224) 2090·0 1993·8	**1·1415** (1·318) (1·349) 1·4354 1·5046	**41·2** (2·0) (4·0) 8·6 5·6	**59·0**	**59·0**
14	Benzonitril $D_4^{20} = 1·0050$	H C HC C · CN HC CH C H $V = 102·54$	**2643·5** (2122) 2082·5 (2037) (2001) 1912·5	**1·1348** (1·414) 1·4406 (1·473) (1·499) 1·5686	**36·0** (9·5) 9·8 (7·4) (5·9) 3·7	61·8	61·5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}	Abbildung
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V						
14	Nitrobenzol $D_4^{20} = 1{\cdot}2031$	H C HC $C \cdot NO_2$ HC CH C H $V = 102{\cdot}28$	**2649·5** 2187·5 2115·0 (2085) (2003)	**1·1323** 1·3714 1·4184 (1·439) (1·498)	**31·8** 6·2 10·7 (10·1) (5.7)	70·0	69·0	15
14	o-Dichlorbenzol $D_4^{20} = 1{\cdot}2988$	Cl C HC CCl HC CH C H $V = 113{\cdot}15$	**2641·0** 2217·5 2163·7 2118·8 (2033) 2012·5 1932·5	**1·1359** 1·3528 1·3865 1·4159 (1·476) 1·4907 1·5524	**30·6** 3·7 5·6 7·6 (5·4) 5·4 2·4	**59·0**	59·0	15
14	m-Dichlorbenzol $D_4^{20} = 1{\cdot}2848$	Cl C HC CH HC CCl C H $V = 114{\cdot}38$	**2648·0** (2280) (2243) 2172·5 2118·8 2056·3 (2003) 1933·3	**1·1329** (1·316) (1·338) 1·3809 1·4159 1·4589 (1·498) 1·5503	**28·4** (1·4) (2·6) 4·4 7·3 6·0 (4·5) 2·3	**60·0**	60·0	15
14	Benzotrichlorid $D_4^{20} = 1{\cdot}3879$	H C HC $C \cdot CCl_3$ HC CH C H $V = 140{\cdot}80$	**2637·5** (2292) (2127) (2090) (1990) (1945)	**1·1374** (1·309) (1·410) (1·435) (1,508) (1·542)	**35·0** (1·7) (7·9) (7·9) (4·4) (2,6)	**65·0**	65·0	15

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz Dichte D_4^{20}	Molvolumen V	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}
15	Benzalchlorid D_4^{20} = 1·2561	H C HC C · CHCl₂ HC CH C H V = 128·15	**2629·5** **(2454)** **2097·5** (2003)	**1·1409** **(1·223)** **1·4302** (1·498)	**37·4** **(2·0)** **22·0** (6·9)		
15	Benzylcyanid D_4^{20} = 1·0150	H C HC C · CH₂ · CN HC CH C H V = 115·34	**2625·0** **2517·5** (2218) **2122·5** 2072·5 (1985)	**1·1428** **1·1916** (1·353) **1·4134** 1·4475 (1·511)	**37·4** **12·4** (5·3) **17·7** 16·3 (8·2)	67·3	63·5
15	Methylbenzol D_4^{20} = 0·8648	H C HC C . CH₃ HC CH C H V = 106·46	**2615·5** **2518·8** **2141·3** (2068) (2010)	**1·1470** **1·1910** **1·4010** (1·451) (1·493)	**45·0** **24·5** **24·5** (15·5) (11·0)		
15	Äthylbenzol D_4^{20} = 0·8687	H C HC C · CH₂ · CH₃ HC CH C H V = 122·12	**2616·2** **2518·2** (2151) **2137·5** (2079) (2024)	**1·1467** **1·1913** (1·395) **1·4035** (1·443) (1·482)	**47·5** **35·0** (32·0) **32·8** (23·0) (15·0)		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz Dichte D_4^{20}	Molvolumen V	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktionskoeffizient ε in $\frac{cm^2}{Mol}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halbwertsbreite $\Delta\nu_K$ in 10^{11} sec^{-1}
15	Propylbenzol $D_4^{20} = 0{\cdot}8699$	H / C / HC C·(CH₂)₂·CH₃ / HC CH / C / H $V = 138{\cdot}06$	**2616·8** **2507·5** (2148) **2105·8**	**1·1464** **1·1964** (1·397) **1·4246**	**48·1** **46·3** (41·0) **51·0**		
16	*o*-Xylol $D_4^{20} = 0{\cdot}8747$	CH₃ / C / HC C·CH₃ / HC CH / C / H $V = 121{\cdot}27$	**2611·7** **2513·7** **2147·0** (2070) 2020·0	**1·1487** **1·1934** **1·3973** (1·449) 1·4851	**43·0** **40·0** **37·2** (21·1) 16·3		
16	*m*-Xylol $D_4^{20} = 0{\cdot}8633$	CH₃ / C / HC CH / HC C·CH₃ / C / H $V = 122{\cdot}88$	**2606·5** **2516·7** **2147·5** (2069) 2019·5	**1·1509** **1·1920** **1·3969** (1·450) 1·4855	**40·8** **45·2** **41·4** (21·0) 15·5		
16	*p*-Xylol $D_4^{20} = 0{\cdot}8612$	CH₃ / C / HC CH / HC CH / C / CH₃ $V = 123{\cdot}18$	**2603·7** **2517·5** **2147·0** (2064) 2012·5	**1·1525** **1·1916** **1·3973** (1·454) 1·4907	**41·7** **46·6** **42·0** (21·2) 15·8		

geringe Frequenzverschiebung erleiden, so daß sich die Teilbanden der verschobenen und der unverschobenen CH-Schwingungen überlagern. Man erkennt solche Fälle im allgemeinen an der Unsymmetrie der gemessenen Bande[1]).

Aus diesen Gründen haben wir in Tabelle 6 nicht nur die direkt gemessene scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu$ angegeben, sondern auch die „korrigierte" $\Delta\nu_k$. Wir ermittelten sie, indem wir von der Mitte der durch den Bandenhöchstwert hindurchgehenden Ordinate aus den schmalsten Abstand feststellten und verdoppelten. Auch diese Methode ergibt nur einen angenäherten Wert.

Wenn alle im Molekül vorhandenen CH-Bindungen gleichartig beansprucht werden, so zeigt die Bande symmetrischen Verlauf, und die Halbwertsbreiten $\Delta\nu$ und $\Delta\nu_k$ stimmen überein. Dies ist z. B. bei der 1·2-μ-Bande des Cyclohexans (Abb. 3) der Fall, die ein wenig nach langen Wellen gegenüber der gleichen Bande des Heptans verschoben ist, weil die langwellige CH_3-Teilbande beim Cyclohexan ganz fortfällt[2]). Andererseits kann ein vollkommen symmetrischer Verlauf der CH-Bande auch dann auftreten, wenn sich zwei gleich hohe gegeneinander verschobene Teilbanden überlagern, wenn also die Zahl der in ihrer Frequenz beeinflußten und die der unveränderten CH-Bindungen gleich groß ist und die Dämpfung der beeinflußten Bindungen keine Veränderung erfahren hat.

Bemerkenswert ist die Unsymmetrie der CH-Bande im $CH_3 \cdot J$ (Abb. 4), an der man deutlich die Überlagerung zweier Teilbanden erkennt. Da das $CH_3 \cdot J$-Molekül bezüglich der CH-Bindungen symmetrisch gebaut ist, kann das J-Atom nur eine gleichmäßige Frequenzverschiebung der drei CH-Bindungen nach kurzen Wellen hervorrufen.

[1]) Durch Differenzbildung der Ordinaten könnte man aus der Kurve des Hexans oder Heptans und des Pentans die Absorptionsbande der CH_2-Gruppe ermitteln. Multipliziert man diese Bande mit der Zahl der vorhandenen CH_2-Gruppen und subtrahiert von der Gesamtbande, so erhält man die Absorptionsbande der CH_3-Gruppe. Liegt nun ein aliphatischer Kohlenwasserstoff vor, in dem die Teilbande einer CH_2- oder CH_3-Gruppe durch einen Substituenten etwas verschoben ist, so läßt sich durch Differenzbildung wieder die Teilbande und damit die wahre Frequenz und die Absorptionsstärke der durch den Substituenten veränderten CH-Bindung bestimmen. — Bei den aromatischen bzw. zusammengesetzten (fettaromatischen) Kohlenwasserstoffen könnte man natürlich entsprechend verfahren.

[2]) Aus der Frequenzverschiebung der CH-Bande des Cyclohexans gegenüber der des Pentans (die wegen der gleichen Zahl von CH-Bindungen miteinander verglichen werden müssen) darf man also nicht auf eine Lockerung der CH-Bindung beim Cyclohexan schließen.

In der Tat liegen beide Teilbanden bei merklich kleineren Wellenlängen (Tabelle 6) als z. B. die Pentanbande. Da nun die Unsymmetrie nicht durch den Einfluß des J-Atoms auf einen Teil der CH-Bindungen desselben Moleküls zu erklären ist, kann sie nur durch eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Moleküle gedeutet werden. Offenbar verringert ein Molekül, das mit seinem negativen J-Ende den CH-Bindungen des Nachbarmoleküls zugewandt ist, deren Frequenz, während die freien Moleküle ungehindert schwingen. In der Flüssigkeit werden also zwei Sorten von Molekülen vorhanden sein, denen die beiden Teilbanden entsprechen[1]).

Eine ähnliche Unsymmetrie wie beim $CH_3 \cdot J$ zeigt die 2. CH-Oberschwingung auch bei den gleichartig gebauten Molekülen $CH_3 \cdot CN$ und $CH_3 \cdot NO_2$, bei denen also ebenfalls das negative Ende des Moleküls die CH-Bindungen des Nachbarmoleküls lockert, so daß sich eine oder mehrere langwelligere Teilbanden der beeinflußten und eine kurzwelligere der ungehinderten Moleküle überlagern. Beim Methylcyanid und beim Nitromethan ist die Bande offensichtlich aus mehr als zwei Teilbanden zusammengesetzt (Abb. 4). Dies ist durch die andersartige Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls zu erklären, welche durch die CN- und die NO_2-Gruppe bewirkt wird: das Dipolmoment des $CH_3 \cdot J$ ist $1{,}60 \cdot 10^{-18}$, das des $CH_3 \cdot CN$ und des $CH_3 \cdot NO_2$ $3{,}4 \cdot 10^{-18}$. Die Moleküle dieser beiden Flüssigkeiten werden sich daher nicht in einfachen Ketten aneinanderlagern wie beim einfacher gebauten CH_3J, sondern verschiedenartig assoziieren, so daß die Beeinflussung der CH-Bindungen durch Nachbarmoleküle mehr als zwei Möglichkeiten ergibt[2]).

Verhältnismäßig symmetrisch ist auch das $CH_2 \cdot Cl_2$-Molekül gebaut; bei ihm sind daher wieder weniger Möglichkeiten der Aneinanderlagerung der Moleküle gegeben, und dementsprechend zeigt die 2. CH-Oberschwingung nur zwei deutlich ausgeprägte Teilbanden.

Man sollte erwarten, daß die Verhältnisse beim $CH \cdot Br_3$ ähnlich lägen wie bei $CH_3 \cdot J$, da diese beiden Moleküle gleich symmetrisch gebaut und nur Halogen- und Wasserstoffatome miteinander vertauscht sind. Abb. 4 läßt jedoch erkennen, daß die 2. CH-Ober-

[1]) Der Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung könnte durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Bandenform erbracht werden.

[2]) Durch eine mathematische Analyse der Bande könnte man vielleicht in einfachen Fällen die Zahl der Möglichkeiten und die Molekülverteilung auf die verschiedenen Möglichkeiten ermitteln.

schwingung und ebenso die 1·4-μ-CH-Bande beim Bromoform ganz besonders symmetrische Gestalt besitzen[1]) und innerhalb der CH-Bande keine Teilbanden auftreten. Da wir bei allen untersuchten Substanzen mit nur einem H-Atom am Kohlenstoff, also auch beim

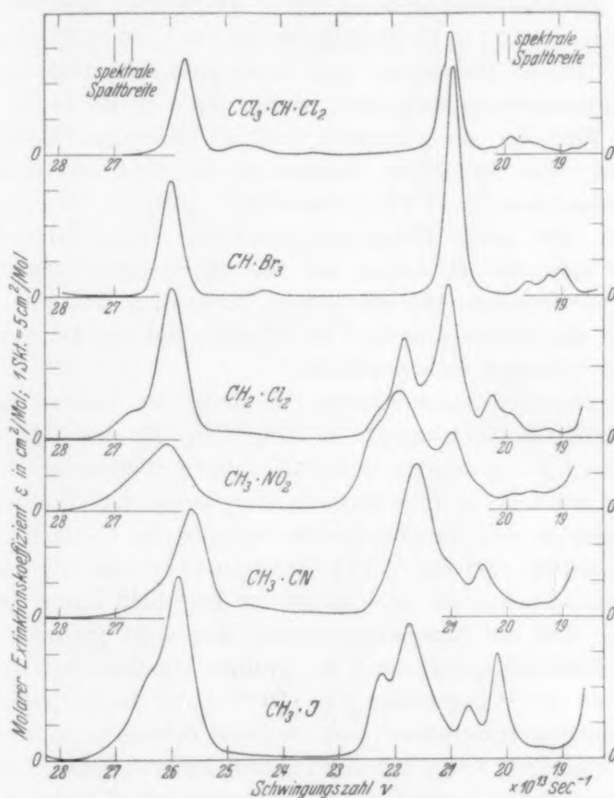


Abb. 4. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Methyljodid, Methylcyanid, Nitromethan, Methylenchlorid, Bromoform und Pentachloräthan bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

$CCl_3 \cdot CH : Cl_2$ (Abb. 4), $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ (Abb. 6), $Cl \cdot HC = CH \cdot Cl$ cis und trans (Abb. 7), dieselbe Beobachtung bezüglich der 2. CH-Oberschwingung gemacht haben, nehmen wir an, daß bei diesen das H-Atom so stark durch die benachbarten Substituenten abgeschirmt ist, daß

[1]) Dasselbe ist übrigens auch beim Chloroform der Fall, dessen Spektrum in dem untersuchten Gebiet dem des Bromoforms sehr ähnlich ist.

eine wesentliche Beeinflussung durch Nachbarmoleküle nicht mehr eintreten kann.

Bei den genannten Substanzen hat die 2. CH-Oberschwingung durchweg eine beträchtliche Verschiebung nach kurzen Wellen erfahren: Pentachloräthan $\lambda = 1{\cdot}166\,\mu$, Tetrachloräthan $\lambda = 1{\cdot}165\,\mu$, Bromoform $\lambda = 1{\cdot}154\,\mu$, Dichloräthylen cis $\lambda = 1{\cdot}130\,\mu$, Dichloräthylen trans $\lambda = 1{\cdot}127\,\mu$. Da Penta- und Tetrachloräthan fast die gleiche Frequenzverschiebung aufweisen, ist für deren Größe in der Hauptsache die Zahl der am gleichen C-Atom sitzenden Halogenatome maßgebend. Aus demselben Grunde ist die Frequenzverschiebung beim Dichloräthan ($\lambda = 1{\cdot}170\,\mu$) wesentlich geringer als beim Tetrachloräthan. Die große Frequenzverschiebung beim Bromoform ist durch die Lage der Br-Atome auf der entgegengesetzten Seite des C-Atoms verständlich. Die sehr starke kurzwellige Verschiebung der CH-Bande des Dichloräthylens ist offenbar auf die Doppelbindung der beiden C-Atome zurückzuführen.

Gegenüber der unbehinderten CH-Bande im Pentan bei $1{\cdot}20\,\mu$ ist die 2. CH-Oberschwingung im $CH_3 \cdot CH_2 \cdot Br$ und $CH_3 \cdot CH_2 \cdot J$ (Abb. 5) bei $1{\cdot}172\,\mu$ weniger weit nach kurzen Wellen verschoben als im $CH_3 \cdot J$ bei $1{\cdot}159\,\mu$. Dies liegt offenbar daran, daß die Einwirkung des Halogens in der Hauptsache die am gleichen C-Atom sitzenden H-Atome betrifft, bei den Äthylhalogeniden also nur zwei CH-Bindungen, während die drei entfernter liegenden kaum beeinflußt werden, so daß die Frequenzerhöhung insgesamt geringer ausfällt. Für diese Deutung spricht auch das größere Dipolmoment des Äthyljodids: $1{\cdot}85 \cdot 10^{-18}$ gegenüber $1{\cdot}60 \cdot 10^{-18}$ beim Methyljodid. Die in Abb. 5 deutlich erkennbare längerwellige Teilbande in der 2. CH-Oberschwingung ($1{\cdot}194\,\mu$ bei Äthyljodid) ist wahrscheinlich auf die dem J-Atom ferner liegenden CH-Bindungen am 2. C-Atom zurückzuführen.

Bei der CH-Bande des Äthylcyanids ($\lambda = 1{\cdot}178\,\mu$) ist die Verschiebung nach kurzen Wellen noch geringer als bei den Äthylhalogeniden ($\lambda = 1{\cdot}172\,\mu$); das Dipolmoment $3{\cdot}4 \cdot 10^{-18}$ ist noch größer. Die Gestalt der Bande des Äthylcyanids (Abb. 5) ist ähnlich der des Methylcyanids (Abb. 4). Das Bandenmaximum liegt bei etwas längeren Wellen: $1{\cdot}178\,\mu$ (Äthylcyanid) gegen $1{\cdot}171\,\mu$ (Methylcyanid); also ähnlich wie bei den Jodiden.

Die Form der Bande des Nitroäthans (Abb. 5) ähnelt der des Nitromethans (Abb. 4). Die Frequenzverschiebung ist aber bei ersterem

wesentlich geringer: Nitroäthan $\lambda = 1{\cdot}170\ \mu$, Nitromethan $\lambda = 1{\cdot}151\ \mu$. Offensichtlich werden wieder die entfernter liegenden CH-Bindungen durch die NO_2-Gruppe weniger stark beeinflußt. Dies zeigt sich auch, wenn zwischen sie und das benachbarte C-Atom noch ein O-Atom eingelagert wird: beim $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ ist $\lambda = 1{\cdot}175\ \mu$. Die beim

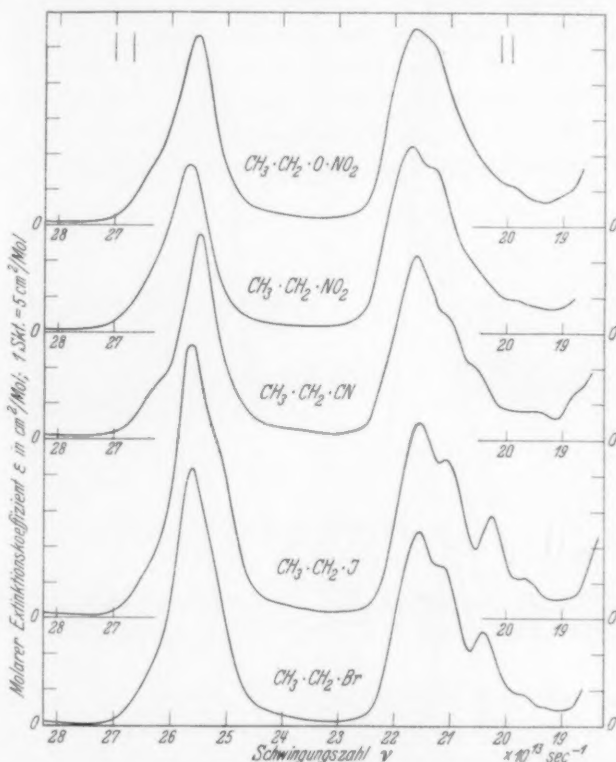


Abb. 5. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Äthylbromid, Äthyljodid, Äthylcyanid, Nitroäthan und Äthylnitrat bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Nitromethan (Abb. 4) auftretende Doppelbande bei $1{\cdot}369$ und $1{\cdot}430\ \mu$ ist auch beim Nitroäthan (Abb. 5) bei $1{\cdot}383$ und $1{\cdot}411\ \mu$ zu erkennen. Auch beim Äthylnitrat ist sie angedeutet.

Das Verhalten des $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ (Abb. 6) gegenüber dem unter Vertauschung der Cl- und H-Atome gleich gebauten $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ (Abb. 6) ist ähnlich dem des CH_3J (Abb. 4) gegenüber dem $CHBr_3$ (Abb. 4), und zwar sowohl hinsichtlich der 2. CH-Oberschwingung

als auch der CH-Bande bei 1·4 μ. Die stärkere Frequenzverschiebung des Tetrachloräthans ($\lambda = 1·165\ \mu$) gegenüber der des Dichloräthans ($\lambda = 1·170\ \mu$) ist wieder durch die stärkere Beeinflussung der CH-Bindung bei doppelter Zahl der Cl-Atome zu erklären.

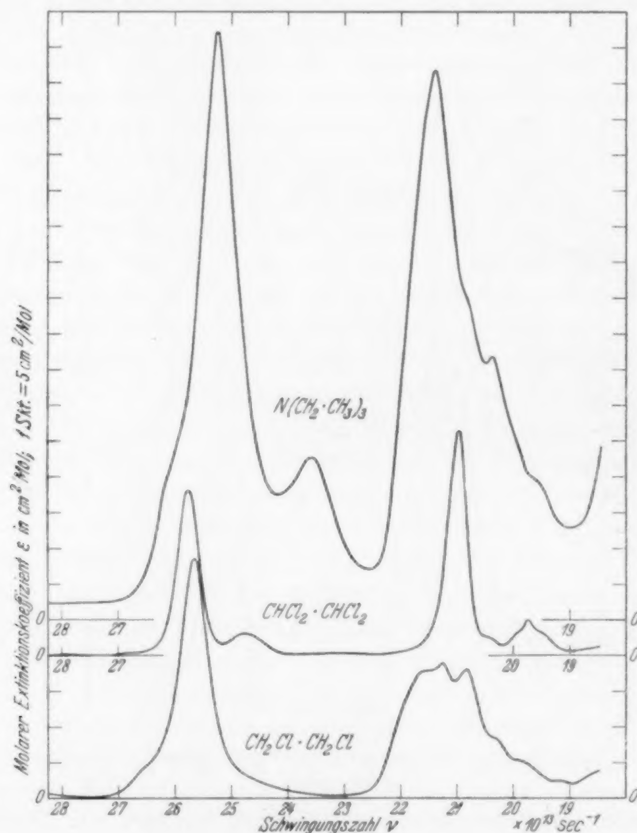


Abb. 6. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von 1,2-Dichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan und Triäthylamin bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Beim $N(CH_2 \cdot CH_3)_3$ (Abb. 6) ist die nach langen Wellen verschobene, deutlich ausgeprägte Teilbande der 2. CH-Oberschwingung bei 1·273 μ besonders auffallend. Sie kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß einige CH-Bindungen wegen der besonderen Lage der Valenzen im dreiwertigen Stickstoff einander zugewandt sind. Sie stoßen sich daher ab und verringern somit ihre Bindungsfestigkeit.

Durch diese abstoßenden Kräfte ist auch die Verkleinerung des Dipolmomentes des Triäthylamins ($\mu = 0.83 \cdot 10^{-18}$) gegenüber dem des Ammoniaks ($\mu = 1.46 \cdot 10^{-18}$) verständlich.

Die Verschiebung der 2. *CH*-Oberschwingung im cis-Dichloräthylen ($\lambda = 1.130\ \mu$) nach längeren Wellen gegenüber der im trans-Dichloräthylen ($\lambda = 1.127\ \mu$) (Abb. 7) ist ebenfalls durch die abstoßenden Kräfte zwischen den auf derselben Seite befindlichen *H*-Atomen zu erklären, da hierdurch auch die *CH*-Bindung abgeschwächt wird. In der trans-Verbindung ziehen sich die auf verschiedenen Seiten der *C*-Atome befindlichen *H*- und *Cl*-Atome allerseits an und vergrößern so die Stärke der beiden *CH*-Bindungen. Die

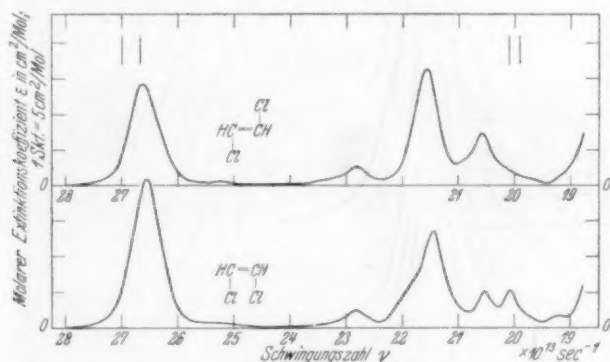


Abb. 7. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Dichloräthylen-cis und Dichloräthylen-trans bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

gute Bandensymmetrie ($\Delta\nu = \Delta\nu_k$) ist auf das Vorhandensein nur einer *CH*-Bindung an jedem *C*-Atom zurückzuführen.

Je größer die Zahl der CH_2-Gruppen in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird, um so mehr treten die bei Substitutionen bisher angegebenen Gesetzmäßigkeiten zurück gegenüber den ungestörten Schwingungen der zusätzlichen *CH*-Bindungen (Abb. 8 und 9). Bei den Butylhalogeniden (Abb. 9) liegt daher das Maximum der 2. *CH*-Oberschwingung bei 1·19 μ gegenüber 1·18 μ bei den Propyl- (Abb. 8), 1·17 μ bei den Äthylhalogeniden und 1·16 μ beim Methyljodid. Der gegenüber den ungestörten *CH*-Bindungen am meisten nach kurzen Wellen verschobene ansteigende Ast der Bande fällt bei den Äthyl-, Propyl- und Butylhalogeniden zusammen. Die Bande wächst mit zunehmender Zahl von CH_2-Gruppen nur auf der langwelligen

Seite und verschiebt sich damit nach längeren Wellen. Beim Methyljodid hingegen ist auch der kurzwellige Ast gegenüber dem Äthyljodid nach kürzeren Wellen verschoben. Auch hier zeigt sich, daß nur die am gleichen *C*-Atom wie das Halogen sitzenden *H*-Atome durch das

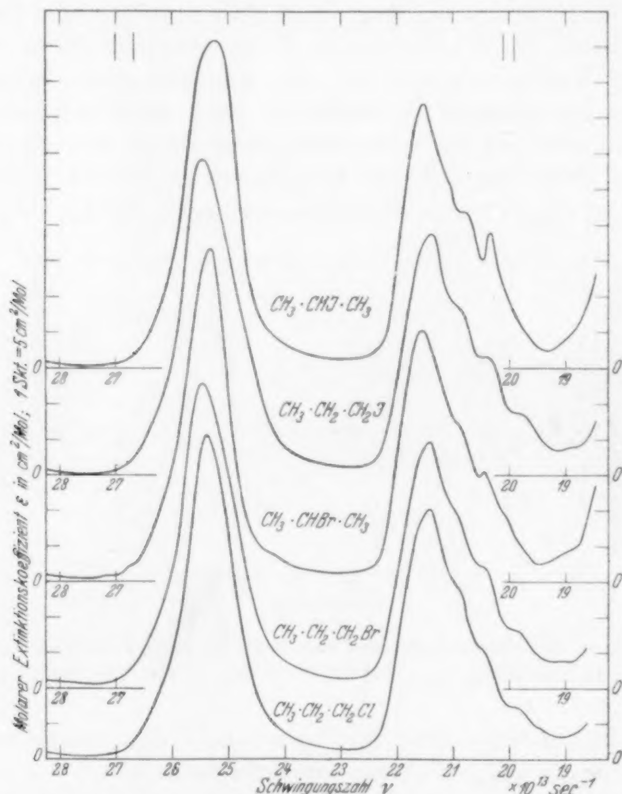


Abb. 8. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von *n*-Propylchlorid, *n*-Propylbromid, *i*-Propylbromid, *n*-Propyljodid und *i*-Propyljodid bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Halogen in ihrer Bindungsfestigkeit in stärkerem Maße beeinflußt werden. Nimmt deren Zahl ab, wie dies beim Übergang vom Methyl- zum Äthyljodid der Fall ist, so verringert sich auch der Extinktionskoeffizient des kurzwelligen Bandenastes.

Charakteristisch ist der Unterschied der Bandenlage bei den *n*- und *i*-Verbindungen: Bei den *i*-Verbindungen ist das Maximum der 2. *CH*-Oberschwingung jedesmal nach langen Wellen verlagert

gegenüber dem der *n*-Verbindungen (Abb. 8), z. B. *i*-Propylbromid 1·185 μ, *n*-Propylbromid 1·179 μ, *i*-Propyljodid 1·189 μ, *n*-Propyljodid 1·178 μ. Da gleichzeitig der am stärksten nach kurzen Wellen verschobene kurzwellige Bandenast bei den *i*-Verbindungen niedriger

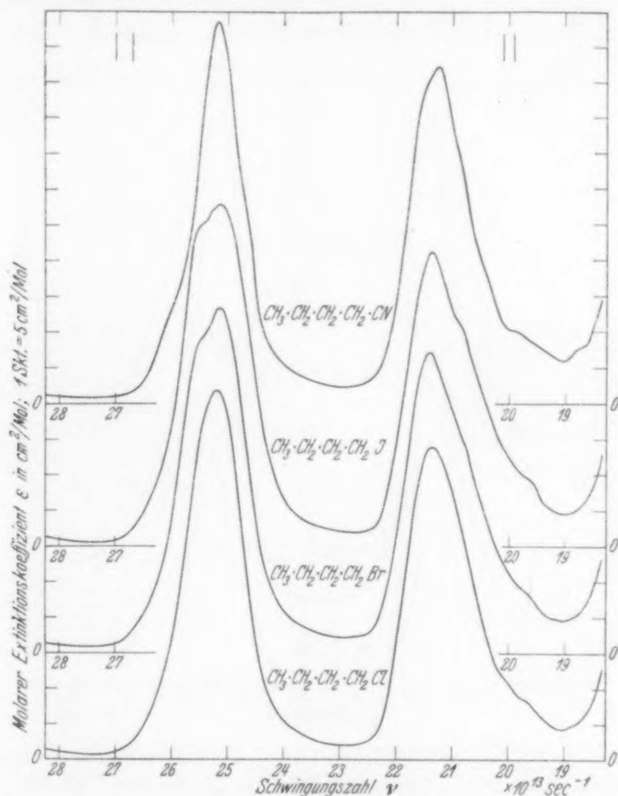


Abb. 9. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von *n*-Butylchlorid, *n*-Butylbromid, *n*-Butyljodid und *n*-Butylcyanid bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

ist als bei den *n*-Verbindungen, ist auch dieser Unterschied auf die stärkere Beeinflussung der am gleichen C-Atom mit dem Halogen sitzenden H-Atome durch das Halogen zurückzuführen[1]).

[1]) Außerdem könnte auch die folgende Ursache eine Rolle spielen. Wegen der Zickzackform der aliphatischen Verbindungen mit mehreren CH_2-Gruppen und wegen der freien Drehbarkeit hat das Halogenatom Gelegenheit, auf H-Atome benachbarter C-Atome anziehende Kräfte auszuüben, die das H-Atom von seinem

Vergleicht man die scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu$ des Acetons mit der der einfachen Äthylverbindungen, so fällt der große Wert von $108{\cdot}3 \cdot 10^{11}$ gegenüber $74{\cdot}5$ bis $96{\cdot}5 \cdot 10^{11}$ besonders auf. Dies kann teils auf die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle, teils auf die Festigung der *CH*-Bindung innerhalb des Moleküls durch die eigene *CO*-Gruppe zurückgeführt werden, denn die 2. *CH*-Ober-

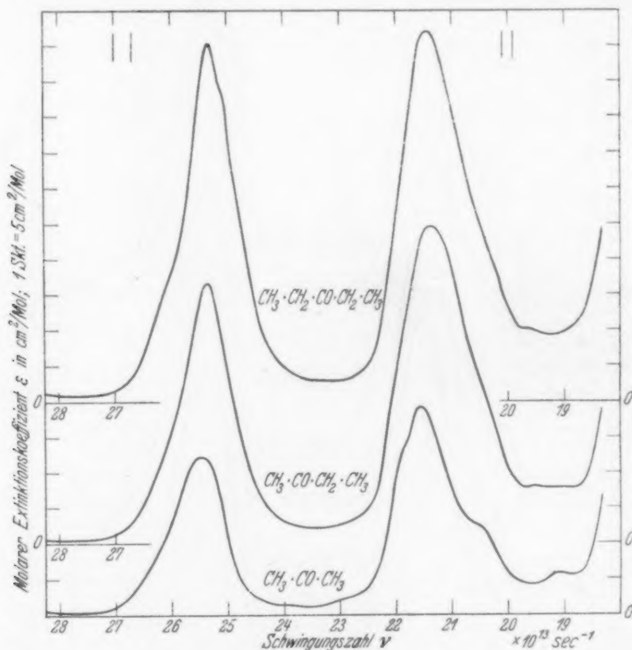


Abb. 10. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Aceton, Methyläthylketon und Diäthylketon bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

schwingung der Ketone ist z. B. gegenüber der des Pentans beträchtlich nach kurzen Wellen verschoben (vgl. Tabelle 6). Da der am stärksten verschobene kurzwellige Ast sogar anwächst, wenn die Zahl der an den beiden benachbarten *C*-Atomen sitzenden *H*-Atome abnimmt, wie man aus Abb. 10 ersieht, scheinen auch die von der *CO*-Gruppe weiter entfernten *CH*-Bindungen eine Beeinflussung zu er-

C-Atom wegziehen, also die betreffende *CH*-Schwingung verlangsamen. Diese Gelegenheit ist naturgemäß häufiger gegeben, wenn sich das Halogenatom zwischen den CH_2-Gruppen befindet, als wenn es an einer (außen gelegenen) CH_3-Gruppe sitzt.

fahren. Die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle sollte eine Verringerung der CH-Frequenz durch die in der Nähe befindliche CO-Gruppe eines Nachbarmoleküls hervorrufen. Da also beide Einflüsse im entgegengesetzten Sinne auf die Lage der Bande wirken sollten, ist ihre starke Verbreiterung verständlich. Man versteht so auch, daß $\Delta\nu$ abnimmt (Tabelle 6), wenn die Zahl der CH_2-Gruppen

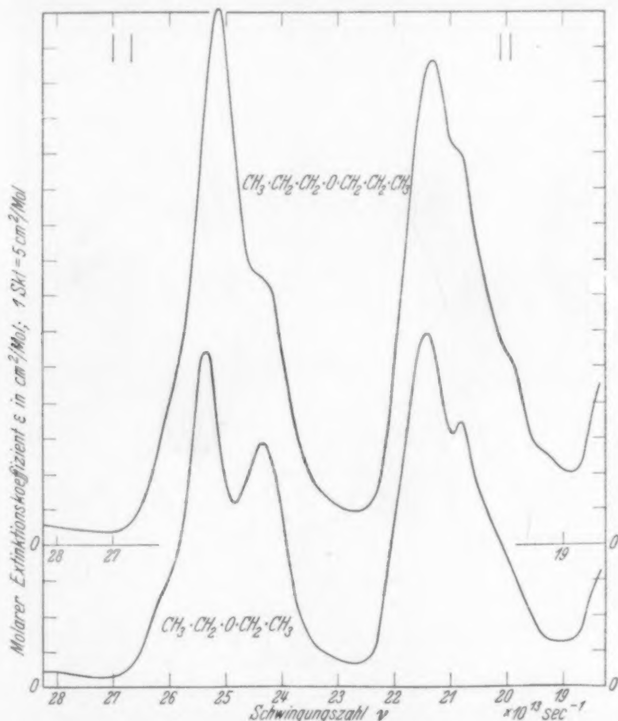


Abb. 11. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Diäthyläther und Dipropyläther bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

im Molekül vergrößert wird, denn die Molekülassoziation der Ketone erfährt hierbei eine Verringerung[1]).

Besonders auffallend ist die Form der zur 2. CH-Oberschwingung gehörenden Bande bei den Äthern (Abb. 11 und 12). Beim Diäthyläther (Abb. 11) tritt neben der gegenüber den Grenzkohlenwasserstoffen nach kurzen Wellen verschobenen Teilbande bei 1·184 μ eine

[1]) K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 39.

zweite deutlich abgesetzte bei 1·232 μ auf, deren Frequenz also kleiner ist als die des größten Teiles der CH-Bindungen bei den Grenzkohlenwasserstoffen (1·20 μ). Die gleiche Doppelbande ist auch beim Dioxan vorhanden, dessen kurzwellige Teilbande (1·183 μ) ihr Maximum fast an derselben Stelle hat wie die des Diäthyläthers (1·184 μ). Beim Methylendimethyläther hingegen sind die beiden Teilbanden in eine Bande zusammengerückt, und zwar dadurch, daß die

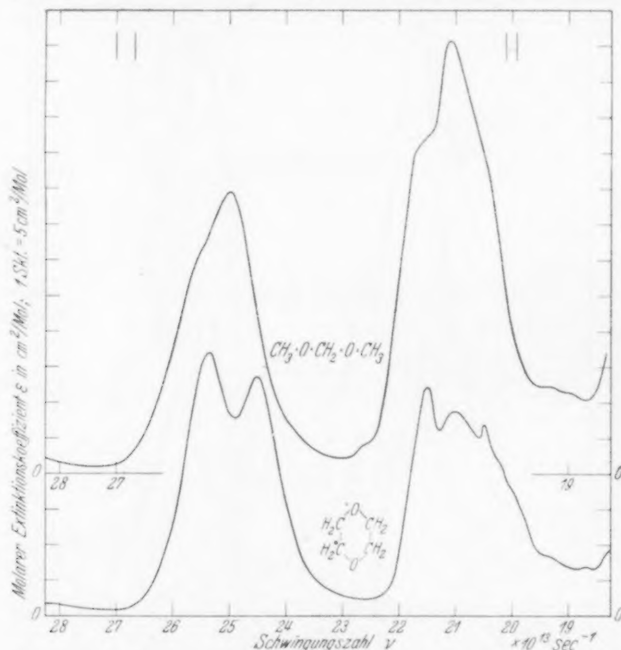


Abb. 12. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Dioxan und Methylendimethyläther bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

langwellige Teilbande nach kurzen Wellen verschoben ist. Das Maximum der Bande des Methylendimethyläthers liegt zwischen den beiden Teilbanden der einfachen Äther und des Dioxans.

Das Verhalten der Äther kann man auf folgende Weise deuten: Man schreibt das langwellige Teilmaximum der einfachen Äther den endständigen vom O-Atom unbeeinflußten CH_3-Gruppen zu, da es im Diäthyl- und Dipropyläther an derselben Stelle (1·232 μ und 1·233 μ) liegt und fast gleich hoch ist (34·3 und 37·4 cm²/Mol). Beim Methylendimethyläther rückt es nach kürzeren Wellen bzw. fällt es fort, weil auch die endständigen CH_3-Gruppen dem Einfluß benachbarter O-Atome unterliegen. Das Auftreten des langwelligen Maximums beim Dioxan, allerdings etwas nach kürzeren Wellen verschoben gegenüber den einfachen Äthern, zeigt

zunächst an, daß die 8 *CH*-Bindungen des Dioxanmoleküls nicht gleichartig sind, was modellmäßig wegen der Lage der Wertigkeiten am *O*- und *C*-Atom auch verständlich ist. Es kann dadurch erklärt werden, daß 4 *CH*-Bindungen des Dioxanmoleküls wegen der Lage der Wertigkeiten am *O*- und *C*-Atom einander zugeneigt sind, sich daher gegenseitig abstoßen und somit ihre wegen der Nähe der *O*-Atome an sich große Bindungsfestigkeit verringern. Das kurzwellige Maximum des Dioxans

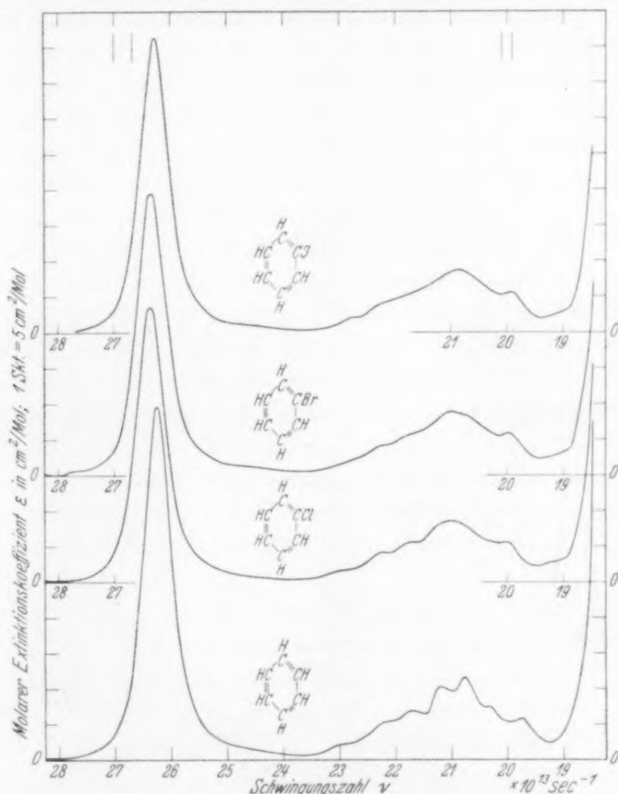


Abb. 13. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

wäre bei dieser Deutung den 4 einander abgeneigten unter dem Einfluß der benachbarten *O*-Atome stehenden *CH*-Bindungen zuzuschreiben. Beim Diäthyl- und Dipropyläther würde es ebenfalls durch die dem *O*-Atom unmittelbar benachbarten *CH*-Bindungen hervorgerufen. Es rückt nach längeren Wellen (von 1·184 μ beim Diäthyl- zu 1·194 μ beim Dipropyläther), wenn vom *O*-Atom weiter entfernte *CH*-Bindungen hinzukommen.

Die 2. *CH*-Oberschwingung des Benzols besitzt, wie Abb. 13 zeigt, einen vollkommen symmetrischen Bau, was bei der Gleich-

artigkeit aller sechs CH-Bindungen und der Symmetrie des ganzen Moleküls auch zu erwarten ist. Merkwürdigerweise ist auch die Bande der untersuchten Halogenbenzole vollkommen symmetrisch, obwohl sie deutliche Frequenzverschiebungen gegenüber der des Benzols aufweist, die vom Chlor- zum Brom- zum Jodbenzol abnehmen. Da die

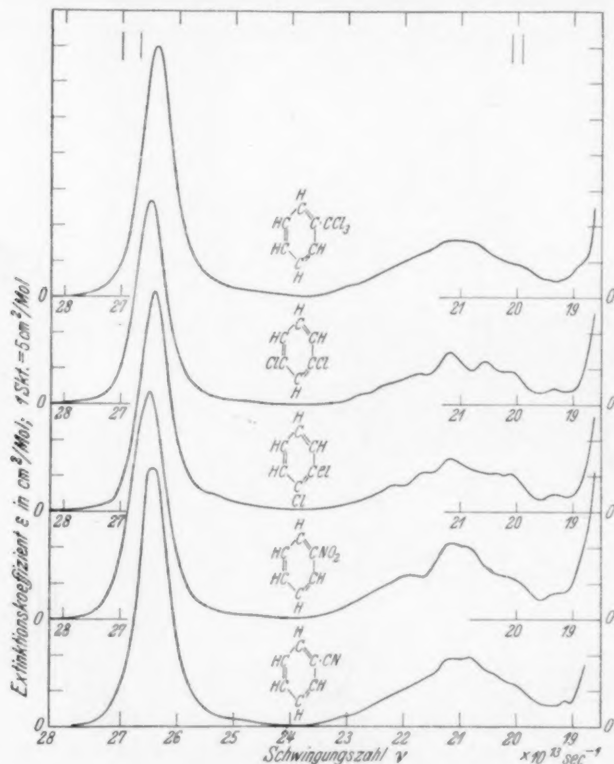


Abb. 14. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Benzonitril, Nitrobenzol, *o*-Dichlorbenzol, *m*-Dichlorbenzol und Benzotrichlorid bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Halbwertsbreite bei den Halogenbenzolen größer als beim Benzol ist, sind in der Bande der Halogenbenzole wahrscheinlich gegeneinander ein wenig verlagerte Teilbanden enthalten, die den durch den Substituenten verschieden beanspruchten CH-Bindungen zugehören. Hierfür spricht auch, daß bei der Substitution zweier Cl-Atome im *o*-Dichlorbenzol (Abb. 14) nur der langwellige Teil der Bande gegenüber dem des Chlorbenzols abnimmt (die Zahl der CH-

Bindungen verringert sich um eine), während der kurzwellige Ast bei beiden Substanzen zusammenfällt. Die den *Cl*-Atomen unmittelbar benachbarten *CH*-Bindungen werden offenbar am stärksten beeinflußt. Daß aber auch die übrigen eine Erhöhung ihrer Frequenz erfahren, ersieht man aus der Verschiebung auch des langwelligen Astes der Benzolbande nach kurzen Wellen, wenn nur ein *Cl*-Atom substituiert wird[1]) (Abb. 13). Je näher die *H*-Atome dem Substituenten liegen, um so stärker ist die Beeinflussung, denn die Bande des *m*-Dichlorbenzols ist gegenüber derjenigen der *o*-Verbindungen nach höheren Frequenzen verlagert (Abb. 14 und Tabelle 6). Da die Halbwertsbreite der *m*-Verbindung etwas größer als die der *o*-Verbindung ist, macht sich die Verteilung der *Cl*-Atome im Molekül nur bei den benachbarten *CH*-Bindungen in stärkerem Maße bemerkbar.

Je weiter der negative Substituent vom Benzolring entfernt ist, um so geringer ist sein Einfluß auf die Frequenz der aromatischen *CH*-Bindungen. Man erkennt dies beim Vergleich der Bande des Benzotrichlorids (Abb. 14) mit der des Chlorbenzols (Abb. 13): Der ansteigende und der abfallende Ast decken sich fast; das Bandenmaximum (1·1374 μ für Benzotrichlorid und 1·1382 μ für Chlorbenzol) liegt fast bei derselben Wellenlänge; während es bei dem nur zwei Chloratome enthaltenden Dichlorbenzol beträchtlich nach kurzen Wellen verschoben ist: 1·1359 μ für *o*-Dichlorbenzol, 1·1329 μ für *m*-Dichlorbenzol.

Vergleicht man schließlich die Lage der 2. *CH*-Oberschwingung beim Benzol mit der seiner einfachen Substitutionsprodukte (Tabelle 6), so erkennt man, daß der elektronegativere Substituent die größere kurzwellige Verschiebung hervorruft: Benzol 1·1434 μ, Jodbenzol 1·1415 μ, Brombenzol 1·1390 μ, Chlorbenzol 1·1382 μ, Benzonitril 1·1348 μ, Nitrobenzol 1·1323 μ. Auffallend ist die verhältnismäßig große Halbwertsbreite von $\Delta\nu = 65{\cdot}0 \cdot 10^{11}\,\sec^{-11}$ der Bande des Benzotrichlorids. Vielleicht macht sich hier eine gegenseitige Beeinflussung der Dipolmoleküle ($\mu = 2{\cdot}11 \cdot 10^{-18}$) bemerkbar. Auch beim Nitrobenzol ($\mu = 3{\cdot}95 \cdot 10^{-18}$) mit $\Delta\nu = 70{\cdot}0 \cdot 10^{11}\,\sec^{-1}$ könnte dies der Fall sein.

Kaum noch bemerkbar ist der Einfluß des negativen Substituenten auf die Lage der 2. Oberschwingung der aromatischen *CH*-Bindung, wenn der Substituent nicht nur durch ein *C*-Atom vom

[1]) Um die Bande des Benzols mit der des Chlorbenzols vergleichen zu können, muß man die Benzolwerte mit $^5/_6$ multiplizieren.

Benzolring entfernt ist, wie beim Benzotrichlorid, sondern wenn sich außer ihm noch *H*-Atome an diesem *C*-Atom befinden, wie dies beim Benzalchlorid und erst recht beim Benzylcyanid (Abb. 15) der

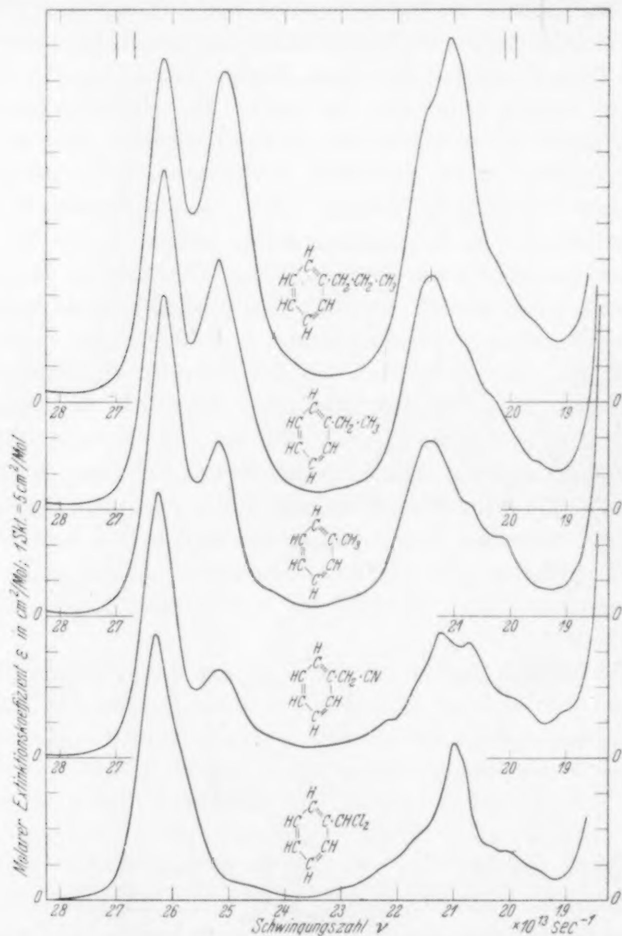


Abb. 15. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Benzalchlorid, Benzylcyanid, Methylbenzol, Äthylbenzol und Propylbenzol bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Fall ist. Erniedrigt man die Extinktionswerte des kurzwelligen Astes der Benzolbande um ein Sechstel (was zum Vergleich erforderlich ist), so ist der kurzwellige Ast der Bande des Benzalchlorids gegenüber dem des Benzols kaum noch nach kurzen Wellen verschoben, und

der des Benzylcyanids fällt mit dem der Benzolbande zusammen. Die Elektronenaffinität des negativen Partners wird also durch die benachbarten aliphatischen *H*-Atome je nach deren Anzahl abgesättigt. Dementsprechend liegt das Bandenmaximum des Benzalchlorids bei 1·1409 μ, das des Benzylcyanids bereits bei 1·1428 μ, also dicht an dem des Benzols bei 1·1434 μ.

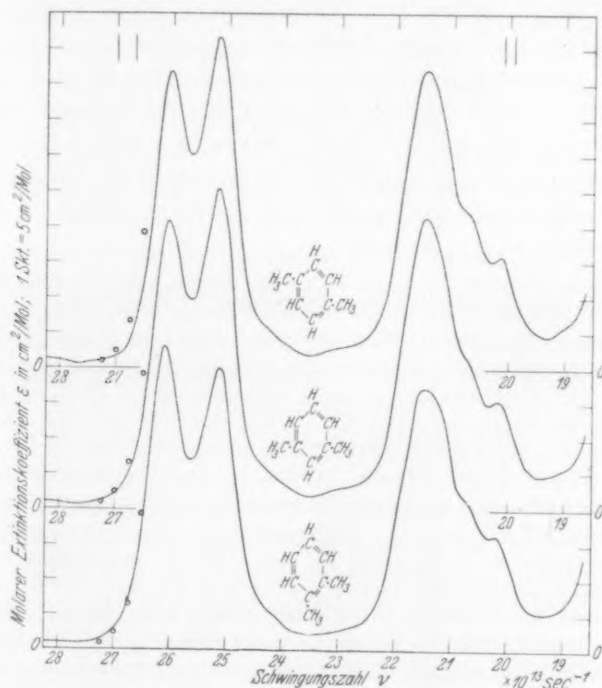


Abb. 16. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von *o*-Xylol, *m*-Xylol und *p*-Xylol bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ.

Sobald aliphatische *CH*-Bindungen im aromatischen Molekül vorhanden sind, überlagern sich deren Absorptionsbanden den aromatischen. Man ersieht dies aus Abb. 15 und 16, in denen die aliphatischen Banden mit zunehmender Zahl von aliphatischen *CH*-Bindungen immer deutlicher hervortreten. Das Maximum der aliphatischen 2. *CH*-Oberschwingung liegt für Äthylbenzol bei 1·1913 μ, für Propylbenzol bei 1·1964 μ, also bereits nahe dem des Pentans bei 1·199 μ. Es rückt mit zunehmender Länge des aliphatischen Substituenten und zunehmender Zahl von CH_2-Gruppen nach längeren

Wellen. Im Methylbenzol, dessen Bandenmaximum (1˙1910 μ) eigentlich bei noch kürzeren Wellen liegen sollte, werden die Schwingungen der dem Benzolring unmittelbar benachbarten CH_3-Gruppe möglicherweise etwas verlangsamt.

Daß wahrscheinlich eine gegenseitige Beeinflussung der aromatischen und aliphatischen CH-Schwingungen eintritt, erkennt man aus Abb. 16. Wäre diese Beeinflussung nicht vorhanden, so würden *o*-, *m*- und *p*-Xylol höchstens in den aliphatischen CH-Banden einen verschiedenen Kurvenverlauf aufweisen. Dies ist aber nicht der Fall. Nicht nur das Maximum der CH_3-Gruppen verlagert sich vom *o*- zum *m*- zum und *p*-Xylol von 1˙1934 μ zu 1˙1920 μ zu 1˙1916 μ, also nach kürzeren Wellen; auch das der aromatischen CH-Bindungen verschiebt sich von 1˙1487 μ zu 1˙1509 μ zu 1˙1525 μ, d. h. nach längeren Wellen.

Man könnte zunächst annehmen, daß diese Verschiebungen infolge der Überlagerung der aliphatischen und aromatischen CH-Bande zwangsläufig miteinander verbunden wären. Dies kann jedoch nicht der Grund für die langwellige Verschiebung der aromatischen CH-Bande sein. Multipliziert man nämlich den kurzwelligen Ast der CH-Bande des Benzols, entsprechend der kleineren Zahl aromatischer CH-Bindungen im Xylol mit $^4/_6$ und trägt die Werte in Abb. 16 ein (Kreise), so sieht man, daß der kurzwellige Bandenast des *o*-Xylols mit dem des Benzols fast zusammenfällt, während der des *m*- und *p*-Xylols unterhalb des Benzolastes liegt. Wäre die langwellige Verschiebung der aromatischen Bande vom *o*- zum *m*- zum *p*-Xylol durch die Überlagerung der nach kürzeren Wellen verschobenen aliphatischen Bande über die unverschobene aromatische Bande zustande gekommen, so müßte der kurzwellige Xylolast von der *o*- zur *m*- zur *p*-Verbindung zunehmend höher liegen als die Benzolwerte. Offensichtlich wird also die Frequenz der aromatischen CH-Bindungen durch benachbarte CH_3-Gruppen verlangsamt. Die Teilbande der beeinflußten aromatischen CH-Bindungen überlagert sich der der unbeeinflußten: Im *o*-Xylol sind gleich viele CH-Bindungen von beiden Sorten vorhanden, die gesamte aromatische CH-Bande ist daher verhältnismäßig symmetrisch gebaut. Im *m*-Xylol sind drei beeinflußte und eine unbeeinflußte CH-Bindung vorhanden, die Bande erhält eine Ausbuchtung nach der langwelligen Seite. Im *p*-Xylol sind alle aromatischen CH-Bindungen gleich stark beansprucht, die Bande ist wieder verhältnismäßig symmetrisch. Ein ähnliches Verhalten erkennt man an der aliphatischen CH-Bande in Abb. 16.

Die Beanspruchung der aromatischen CH-Bindung durch die CH_3-Gruppen geht auch aus der Frequenzverschiebung des Bandenmaximums gegenüber dem des Benzols (1˙1434 μ) hervor: Die Schwingungen der aromatischen CH-Bindungen werden durch die CH_3-Gruppen verlangsamt, wie dies auch beim Methylbenzol mit 1˙1470 μ der Fall ist. Beim Benzylcyanid mit $\lambda = 1˙1428\ \mu$ hingegen wird die

Wirkung der aliphatischen *CH*-Bindungen auf die aromatischen durch den negativen Substituenten abgesättigt.

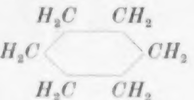
Die gegenseitige Beanspruchung der CH_3-Gruppen im Xylol erkennt man durch den Vergleich der Extinktionswerte des aliphatischen Bandenmaximums (Tabelle 6): ε nimmt von 40·0 cm²/Mol bei der *o*-Verbindung zu auf 45·2 bei der *m*- und 46·6 bei der *p*-Verbindung. Die starke Zunahme von der *o*- zur *m*-Verbindung zeigt, daß die gegenseitige Störung der CH_3-Gruppen mit der Entfernung abnimmt. Auch an der Verlagerung des aliphatischen Bandenmaximums nach kürzeren Wellen erkennt man dies: Die unmittelbar benachbarten aliphatischen *CH*-Bindungen in der *o*-Verbindung stoßen sich gegenseitig ab und verringern dadurch ihre Frequenz ($\lambda = 1·1934\ \mu$); in der *p*-Verbindung ist mit 1·1916 μ fast die Wellenlänge 1·1910 μ des aliphatischen Maximums im Methylbenzol erreicht.

b) Integrale Extinktion und Extinktionsäquivalente.

Um die Absorptionsstärke der *CH*-Schwingungen in den verschiedenen Substanzen miteinander vergleichen zu können, wurde der integrale Extinktionskoeffizient *E* ermittelt, und zwar für die 2. *CH*-Oberschwingung der aliphatischen Körper bei etwa 1·2 μ und die *CH*-Bande bei 1·4 μ, sowie für die 2. *CH*-Oberschwingung der aromatischen Substanzen bei etwa 1·14 μ und deren *CH*-Bande bei 1·4 μ. Zu diesem Zwecke wurde die Fläche zwischen der betreffenden Bande und der Frequenzabszisse durch Auswägen bestimmt. Die Schwankungen der Papierdichte wurden hierbei ermittelt und berücksichtigt. Als Bandenbegrenzung wurden die jeweiligen Kurvenminima angesehen. Während die Begrenzung der 2. *CH*-Oberschwingung leicht festzustellen ist, haftet der Begrenzung der *CH*-Bande bei 1·4 μ eine größere Unsicherheit an, so daß die integralen Extinktionswerte dieser Bande weniger genau sind. Die so ermittelten integralen Extinktionswerte *E* der genannten Banden sind in Tabelle 7, 8, 9 und 10 zusammengestellt.

Um feststellen zu können, ob die Absorptionsstärke der *CH*-Schwingungen in einer Substanz, z. B. durch Einführung eines Substituenten, beeinträchtigt worden ist, berechnet man am besten das „Extinktionsäquivalent" $E_{CH}^{\text{al.}}$ bzw. $E_{CH}^{\text{ar.}}$ der aliphatischen bzw. aromatischen *CH*-Bindung in der Substanz, indem man bei einfachen Kohlenwasserstoffen *E* durch die Zahl der vorhandenen *CH*-Bindungen dividiert. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 7 und 8 enthalten.

Tabelle 7. Integrale Extinktionswerte aliphatischer Substanzen in 10^{13} cm²/Mol · sec⁻¹.

Substanz		2. CH-Oberschwingung					CH-Bande bei 1·4 μ	
		$E_{gem.}$	$E^{al.}_{CH\ gem.}$	$100 \cdot \frac{\Delta E^{al.}_{CH}}{E^{al.}_{CH}}$	$E_{ber.}$	$E_{gem.} - E_{ber.}$	$E_{gem.}$	$E^{al.}_{CH\ gem.}$
n-Pentan	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$	95·77	7·98	− 0·4	96·18	− 0·41	85·82	7·15
n-Hexan	$CH_3 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH_3$	111·97	8·00	− 0·2	112·21	− 0·24	98·78	7·06
n-Heptan	$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH_3$	128·87	8·05	+ 0·4	128·24	+ 0·67	114·55	7·16
Cyclohexan	 H_2C CH_2 H_2C CH_2 H_2C CH_2	116·60	9·72	+21·3	96·18	+20·42	72·35	6·03
Methyljodid	$CH_3 \cdot J$	24·04	8·01	− 0·06	24·04	0·00	27·96	9·32
Äthylbromid	$CH_3 \cdot CH_2Br$	39·95	7·99	− 0·3	40·08	− 0·14	42·30	8·46
Äthyljodid	$CH_3 \cdot CH_2J$	43·15	8·63	+ 7·7	40·08	+ 3·07	44·51	8·90
n-Propylchlorid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$	56·10	8·02	+ 0·06	56·11	− 0·01	53·43	7·63
n-Propylbromid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$	56·76	8·11	+ 1·2	56·11	+ 0·65	53·99	7·71
i-Propylbromid	$CH_3 \cdot CHBr \cdot CH_3$	(51·27)	(7·32)	—	—	—	(51·46)	(7·35)
n-Propyljodid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2J$	58·59	8·37	+ 4·4	56·11	+ 2·48	53·62	7·66
i-Propyljodid	$CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3$	56·81	8·12	+ 1·3	56·11	+ 0·70	52·68	7·53
n-Butylchlorid	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Cl$	72·07	8·01	− 0·06	72·14	− 0·07	69·39	7·71
n-Butylbromid	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2Br$	72·39	8·04	+ 0·3	72·14	+ 0·25	67·70	7·52
n-Butyljodid	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2J$	74·18	8·24	+ 2·8	72·14	+ 2·04	66·34	7·37

Diäthyläther	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_3$	80·28	8·03	+ 0·2	80·15	+ 0·13	85·35	8·54
Dipropyläther	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot O \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$	114·08	8·15	+ 1·7	112·21	+ 1·87	123·00	8·79
Methylendimethyläther	$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_3$	64·41	8·05	+ 0·4	64·12	+ 0·29	116·81	14·60
Dioxan	H_2C CH_2 / O ⟨ ⟩ O / H_2C CH_2	69·11	8·64	+ 6·5	64·12	+ 4·99	64·13	8·01
Triäthylamin	$N(CH_2 \cdot CH_3)_3$	120·66	8·04	+ 0·3	120·23	+ 0·43	125·82	8·39
Methylenchlorid	$CH_2 : Cl_2$	16·15	8·08	+ 0·8	16·03	+ 0·12	22·72	11·36
Bromoform	$CH \vdots Br_3$	8·40	8·40	+ 4·8	8·02	+ 0·38	14·43	14·43
Pentachloräthan	$CCl_3 \cdot CHCl_2$	7·75	7·75	− 3·3	8·02	− 0·27	9·97	9·97
1, 2-Dichloräthan	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	29·01	7·25	− 9·5	32·06	− 3·05	35·45	8·86
1, 1, 2, 2-Tetrachloräthan	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	14·22	7·11	−11·3	16·03	− 1·81	18·40	9·20
Dichloräthylen cis	$HC = CH$ / $\dot{C}l$ $\dot{C}l$	15·16	7·58	− 5·4	16·03	− 0·87	15·56	7·78
Dichloräthylen trans	Cl / $HC = CH$ / Cl	10·48	5·24	−34·7	16·03	− 5·55	16·24	8·12
Methylcyanid	$CH_3 \cdot CN$	15·16	5·05	−37·0	24·05	− 8·89	24·08	8·03
Äthylcyanid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	30·54	6·11	−23·8	40·08	− 9·54	38·87	7·77
n-Butylcyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CN$	63·43	7·05	−12·0	72·14	− 8,71	71·74	7·97
Nitromethan	$CH_3 \cdot NO_2$	12·00	4·00	−50·2	24·05	− 12·1	25·49	8·50
Nitroäthan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	26·53	5·31	−33·7	40·07	− 13·5	43·38	8·68
Äthylnitrat	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$	30·56	6·11	−23·8	40·07	− 9·5	46·01	9·22
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	28·87	4·81	−40·0	48·09	− 19·2	49·20	8·20
Methyläthylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	46·81	5·85	−27·0	64·12	− 17·3	75·87	9·48
Diäthylketon	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	65·07	6·51	−18·8	80·15	− 15·1	87·65	8·77

Vergleicht man die Werte $E_{CH}^{al.}$ der aliphatischen 2. CH-Oberschwingung in Tabelle 7 miteinander, so erkennt man, daß die Werte vieler Substanzen bei $8{\cdot}0 \cdot 10^{13}$ cm²/Mol · sec⁻¹ liegen. Auch die zusammengesetzten aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette ohne negativen Substituenten ergeben diesen Wert für den aliphatischen Teil, falls man in diesen Substanzen die Absorptionsstärke der aromatischen CH-Bindung als unverändert gegenüber der des Benzols annimmt. Um das Extinktionsäquivalent der aliphatischen CH-Bindung zu erhalten, erscheint es daher gerechtfertigt, den Mittelwert aus den Werten der Grenzkohlenwasserstoffe $8{\cdot}01 \cdot 10^{13}$ und den der genannten zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe $8{\cdot}02 \cdot 10^{13}$ zu bilden. Man erhält so als Mittel aus sechs nur CH-Bindungen enthaltenden Substanzen

$$E_{CH}^{al.} = 8{\cdot}015 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^2/Mol \cdot sec^{-1}}.$$

Für das Extinktionsäquivalent der aromatischen CH-Bindung ergibt sich aus der integralen Extinktion des Benzols

$$E_{CH}^{ar.} = 6{\cdot}27_5 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^2/Mol \cdot sec^{-1}}.$$

Beim Vergleich der E-Werte für die CH-Bande bei $1{\cdot}4\ \mu$ in Tabelle 7 bemerkt man, daß diese im allgemeinen in derselben Größe liegen wie die der 2. CH-Oberschwingung, aber kaum übersichtliche Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, was zum Teil auf die Ungenauigkeit der Bestimmung von E bei dieser Bande zurückzuführen ist. Die folgenden Überlegungen beziehen sich daher fast nur auf die 2. CH-Oberschwingung.

Eine weitere Möglichkeit, das aliphatische Extinktionsäquivalent der 2. CH-Oberschwingung zu ermitteln, besteht darin, zunächst das der CH_2-Gruppe zu bestimmen, indem man die Differenz der E-Werte für Pentan, Hexan und Heptan (Tabelle 7) sowie für Äthyl- und Propylbenzol (Tabelle 9) bildet[1]). Man erhält so die Werte $16{\cdot}20 \cdot 10^{13}$, $16{\cdot}90 \cdot 10^{13}$ und $16{\cdot}62 \cdot 10^{13}$. Da der Mittelwert $16{\cdot}55 \cdot 10^{13}$ der aliphatischen mit dem Wert $16{\cdot}62 \cdot 10^{13}$ der zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe bis auf $4\,^0/_{00}$ übereinstimmt, dürfte dem Gesamtmittel

$$E^{CH_2} = 16{\cdot}59 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^2/Mol \cdot sec^{-1}};\quad E_{CH}^{CH_2} = 8{\cdot}30 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^2/Mol \cdot sec^{-1}}$$

eine große Wahrscheinlichkeit zukommen. Mit Hilfe dieses Wertes kann man nun aus den E-Werten von Pentan, Hexan und Heptan den Wert für E^{CH_3} berechnen; man erhält $23{\cdot}00 \cdot 10^{13}$, $22{\cdot}81 \cdot 10^{13}$ und $22{\cdot}96 \cdot 10^{13}$. Der Mittelwert ist

$$E^{CH_3} = 22{\cdot}92 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^2/Mol \cdot sec^{-1}};\quad E_{CH}^{CH_3} = 7{\cdot}64 \cdot 10^{13}\ \mathrm{cm^2/Mol \cdot sec^{-1}}.$$

Die größte Abweichung vom Mittelwert beträgt $5\,^0/_{00}$.

---

[1]) Die Differenz für Methyl- und Äthylbenzol wird nicht gebildet, da die CH_3-Gruppe in einem der beiden Moleküle am Benzolring direkt sitzt.

In den Grenzkohlenwasserstoffen würde hiernach die CH-Bindung in der CH_2-Gruppe etwas stärker als die in der endständigen CH_3-Gruppe absorbieren, so daß der Wert für $E^{\text{al.}}_{CH}$ in Tabelle 7 vom Pentan zum Hexan zum Heptan zunimmt[1]).

Mittels der für die CH_3- und die CH_2-Gruppe etwas verschiedenen Extinktionsäquivalente der CH-Bindung kann man nun die Gesamtextinktion $E_{\text{ber.}}$ der übrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe berechnen. Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten zeigt, daß die Differenz $E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$ bei Pentan, Hexan und Heptan jetzt nur 1 bis $2^0/_{00}$ beträgt, bei den übrigen aliphatischen Substanzen jedoch wesentlich größer als bei der Darstellung mit demselben Extinktionsäquivalent für CH_3- und CH_2-Gruppen ist. Aus diesem Grunde haben wir der einfacheren Darstellung mit nur einem Wert für $E^{\text{al.}}_{CH}$ den Vorzug gegeben, obwohl das Verhalten der Cyanide und Nitroverbindungen mittels zweier verschiedener Werte für $E^{CH_2}_{CH}$ und $E^{CH_3}_{CH}$ zwar im gleichen Sinne, aber etwas besser wiedergegeben werden kann.

Die mit Hilfe nur eines Wertes $E^{\text{al.}}_{CH} = 8{\cdot}015 \cdot 10^{13}$ berechneten Extinktionswerte $E_{\text{ber.}}$ der aliphatischen Verbindungen und ihre Differenzen gegen die gemessenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben. Die prozentuale Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten, die gleich der prozentualen Abweichung $\frac{\Delta E^{\text{al.}}_{CH}}{E^{\text{al.}}_{CH}} \cdot 100$ des gemessenen Wertes $E^{\text{al.}}_{CH\,\text{gem.}}$ der betreffenden Verbindung vom Werte $8{\cdot}015 \cdot 10^{13}$ ist (Tabelle 7), beträgt bei den Grenzkohlenwasserstoffen, den Alkylhalogeniden, den Äthern, dem Triäthylamin im allgemeinen nur einige Promille, höchstens 2%. Bei Äthyl- und Propyljodid hingegen liegt sie merklich darüber. Besonders groß sind die Abweichungen unter den genannten Substanzen bei den ringförmigen Verbindungen Cyclohexan und Dioxan, deren CH-Bindungen wesentlich stärker als bei den übrigen aliphatischen Verbindungen absorbieren.

Im Gegensatz zu den eben genannten Verbindungen absorbieren die CH-Bindungen in den Chloräthanen mit mehreren Cl-Atomen, im Dichloräthylen cis und trans, ferner in den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen durchweg schwächer als in den

[1]) In der oben zitierten Arbeit (X. Internat. Chemie-Kongreß. Rom 1938. Bd. II, S. 525) waren wir zu demselben Ergebnis gekommen; die Zahlenwerte waren jedoch etwas andere, da von den Messungen der zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe nur die an Äthylbenzol vorlagen. Außerdem waren Pentan und Hexan nicht synthetisch, sondern aus Petroleum gewonnen. Die dort gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich der Verwendbarkeit der Extinktionsäquivalente werden hierdurch jedoch nicht berührt.

ersteren. Die prozentuale Abweichung $\frac{\Delta E_{CH}^{\text{al.}}}{E_{CH}^{\text{al.}}} \cdot 100$ der gemessenen Extinktion von der berechneten nimmt bei den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen mit zunehmender Kettenlänge ab. Bei den Chloräthanen ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Zahl der *Cl*-Atome und der Absorptionsabnahme der *CH*-Bindungen zu erkennen. Die Absorptionsverminderung läuft jedoch parallel mit dem Dipolmoment, das bei Pentachloräthan $1{\cdot}0 \cdot 10^{-18}$, bei 1,2-Dichloräthan $1{\cdot}40 \cdot 10^{-18}$ und bei 1,1,2,2-Tetrachloräthan $1{\cdot}90 \cdot 10^{-18}$ beträgt. Das gleiche Verhalten ist bei den Nitroverbindungen festzustellen, deren Dipolmomente die Werte aufweisen: $3{\cdot}40 \cdot 10^{-18}$ für Nitromethan, $3{\cdot}2 \cdot 10^{-18}$ für Nitroäthan und $2{\cdot}91 \cdot 10^{-18}$ für Äthylnitrat.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Dichloräthylens, dessen trans-Verbindung eine wesentlich stärkere Abnahme der *CH*-Absorption gegenüber dem normalen Wert zeigt als die cis-Verbindung.

Ferner fällt in Tabelle 7 auf, daß die Differenzen $E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$ der Cyanide, Nitroverbindungen und Ketone bei gleichartigen Verbindungen ungefähr unabhängig von der Länge der Kette sind. Wegen dieses Verhaltens ist anzunehmen, daß hauptsächlich die am gleichen Kohlenstoffatom wie der negative Substituent sitzenden bzw. bei den Ketonen die der *CO*-Gruppe benachbarten *CH*-Bindungen in ihrem Absorptionsvermögen geschwächt sind. Daß die Verminderung der *CH*-Absorption beim Äthylnitrat geringer ist als beim Nitroäthan ist durch die größere Entfernung der NO_2-Gruppe verständlich. Die Absorptionsverminderung der benachbarten *CH*-Bindungen nimmt von den Cyaniden zu den Nitroverbindungen zu. Am stärksten ist sie bei den Ketonen, bei denen sie mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Da auch die Neigung zur Molekülassoziation in dieser Reihenfolge abnimmt, könnten beide Erscheinungen ursächlich miteinander verknüpft sein.

Im Gegensatz zur 2. *CH*-Oberschwingung nimmt das Extinktionsäquivalent der *CH*-Bande bei $1{\cdot}4\,\mu$ bei Substitutionen durchweg zu gegenüber dem der Grenzkohlenwasserstoffe. Besonders auffallend ist die Zunahme, wenn zwei oder mehr Halogenatome substituiert sind. Andererseits ist die starke Abnahme beim Cyclohexan bemerkenswert.

Die integralen Extinktionswerte $E_{\text{gem.}}$ der rein aromatischen Substanzen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die aromatische *CH*-Bindung absorbiert durchweg schwächer als die ungestörte

Tabelle 8. Integrale Extinktionswerte aromatischer Substanzen in 10^{13} cm²/Mol · sec⁻¹.

Substanz		2. CH-Oberschwingung					CH-Bande bei 1·4 μ	
		$E_{\text{gem.}}$	$E^{\text{ar.}}_{CH\ \text{gem.}}$	$100 \cdot \frac{\Delta E^{\text{ar.}}_{CH}}{E^{\text{ar.}}_{CH}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E^{\text{ar.}}_{CH\ \text{gem.}}$
Benzol	C_6H_6	37·65	6·27$_5$	—	—	—	23·70	3·95
Chlorbenzol	$C_6H_5 \cdot Cl$	30·85	6·17	− 1·7	31·38	−0·53	19·53	3·91
Brombenzol	$C_6H_5 \cdot Br$	31·55	6·31	+ 0·5	31·38	+0·17	19·90	3·98
Jodbenzol	$C_6H_5 \cdot J$	31·41	6·28	0·0	31·38	+0·03	19·44	3·89
o-Dichlorbenzol	$C_6H_4 : Cl_2$	24·08	6·02	− 4·1	25·10	−1·02	15·73	3·93
m-Dichlorbenzol	$C_6H_4 : Cl_2$	22·04	5·51	−12·3	25·10	−3·06	13·52	3·38
Benzotrichlorid	$C_6H_5 \cdot CCl_3$	28·90	5·78	− 7·9	31·38	−2·48	19·53	3·91
Benzonitril	$C_6H_5 \cdot CN$	28·87	5·77	− 8·1	31·38	−2·51	22·21	4·44
Nitrobenzol	$C_6H_5 \cdot NO_2$	27·18	5·44	−13·4	31·38	−4·20	23·33	4·67

aliphatische[1]). Ihr Absorptionsvermögen ist im Chlor-, Brom- und Jodbenzol kaum verändert. Eine geringe Herabsetzung von 1·7% erfährt es im Chlorbenzol, dessen Bandenmaximum auch die größte Frequenzverschiebung gegenüber dem des Benzols aufweist.

Sind zwei Cl-Atome substituiert, so ist die Extinktionsverminderung größer, wenn eine größere Zahl von CH-Bindungen den Cl-Atomen benachbart sind, wie dies im *m*-Dichlorbenzol der Fall ist. Eine beträchtliche Herabsetzung von 7·9% des Absorptionsvermögens der CH-Bindung ist auch festzustellen, wenn die drei angelagerten Cl-Atome durch ein C-Atom vom aromatischen Ring getrennt sind. Die Herabsetzung der Gesamtextinktion $E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$ ist beim *o*-Dichlorbenzol doppelt so groß wie beim Chlorbenzol mit einem Cl-Atom; beim Benzotrichlorid merkwürdigerweise fast das fünffache, obwohl die Frequenz der CH-Bindung bei beiden Substanzen fast gleich ist.

Wie bei den aliphatischen Substanzen setzt die Substitution der CN- und NO_2-Gruppe auch bei den aromatischen die Schwingungsfähigkeit der CH-Bindung beträchtlich herab. Die prozentuale Verminderung ist aber kleiner als bei der gleichen Zahl aliphatischer CH-Bindungen (Äthylcyanid und Nitroäthan). Auch im Benzolring

[1]) Wie bereits in der Arbeit „X. Internat. Chemie-Kongreß. Rom 1938. Bd. II, S. 525" festgestellt und von Kempter (loc. cit.) für die 3. CH-Oberschwingung bestätigt wurde.

vermindert die NO_2-Gruppe die Extinktion der CH-Bindung stärker als die CN-Gruppe.

Die Gesamtextinktion der CH-Bande bei 1·4 μ ist bei den aromatischen Substanzen wie bei den Grenzkohlenwasserstoffen geringer als die der 2. CH-Oberschwingung; das Absorptionsvermögen ist aber im Verhältnis zu dem der letzteren wesentlich geringer. Durch die Substitution von Halogenatomen erfährt es keine Zunahme wie bei den aliphatischen Körpern, sondern bleibt fast unverändert. Dagegen wächst es kräftig an, wenn die CN- und NO_2-Gruppe substituiert werden.

Bei den zusammengesetzten (fettaromatischen) Kohlenwasserstoffen überlagern sich die aromatische und die aliphatische CH-Bande. Solange nur eine aliphatische Kette ohne negativen Substituenten substituiert ist, wird die Schwingungsfähigkeit der CH-Bindungen kaum beeinflußt. Man erkennt dies aus Tabelle 9, in der

Tabelle 9. Integrale Extinktionswerte zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe in 10^{13} cm²/Mol · sec^{-1}.

Substanz		2. CH-Oberschwingung				CH-Bande bei 1·4 μ		
		$E_{gem.}$	$E^{al.}_{ber.}$	$E^{ar.}_{ber.}$	$E^{al.}_{ber.} + E^{ar.}_{ber.}$	$E_{gem.}$	$E^{al.}$	$E^{al.}_{CH}$
Methylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	55·49	24·05	31·38	55·43	44·62	24·87	8·29
Äthylbenzol	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_3$	71·22	40·08	31·38	71·46	60·80	41·05	8·22
Propylbenzol	$C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH_3$	87·84	56·11	31·38	87·49	85·07	65·32	9·32
Benzalchlorid	$C_6H_5 \cdot CH \cdot Cl_2$	38·31	7·11	31·38	38·49	31·27	11·52	11·52
Benzylcyanid	$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$	41·57	10·11	31·38	41·49	35·00	18·95	9·48

für die 2. CH-Oberschwingung die gemessenen Werte $E_{gem.}$ der zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe, die mittels $E^{al.}_{CH} = 8·015 \cdot 10^{13}$ berechneten Werte $E^{al.}_{ber.}$ des aliphatischen und die mittels $E^{ar.}_{CH} = 6·275 \cdot 10^{13}$ berechneten Werte $E^{ar.}_{ber.}$ des aromatischen Anteils, sowie die Summe beider eingetragen sind. Bei Methyl-, Äthyl- und Propylbenzol liegen die Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte innerhalb weniger Promille. Um dem Einfluß des in der aliphatischen Gruppe befindlichen Cl bzw. CN Rechnung zu tragen, wurde der Wert $E^{al.}_{ber.}$ für Benzalchlorid gleich dem halben Wert von $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ und für Benzylcyanid gleich $^2/_3$ des Wertes von $CH_3 \cdot CN$ gesetzt. Aus der vorzüglichen Übereinstimmung von $E_{gem.}$ und $E^{al.}_{ber.} + E^{ar.}_{ber.}$ bei diesen beiden Substanzen darf man schließen,

daß dieser Weg zulässig ist, daß also die in der aliphatischen Gruppe befindlichen negativen Substituenten in ihrem Einfluß auf die Schwingungsfähigkeit der CH-Bindungen durch die aliphatischen CH-Bindungen abgesättigt werden, so daß der aromatische Anteil des Moleküls mit unveränderter Intensität schwingt.

Nimmt man die Additivität der aliphatischen und aromatischen Extinktion auch für die CH-Bande bei 1·4 μ an, so kann man aus dem E-Wert dieser Bande für Benzol aus Tabelle 8 den $E^{ar.}$-Wert der Substanzen in Tabelle 9 berechnen: Man erhält $19{\cdot}75 \cdot 10^{13}$. Zieht man diesen Wert von $E_{gem.}$ ab, so ergibt sich $E^{al.}$ und daraus $E^{al.}_{CH}$ der 1·4-μ-Bande. Die so berechneten Werte in Tabelle 9 liegen durchweg etwas höher als die in Tabelle 7 für die entsprechenden aliphatischen Verbindungen ermittelten. In diesem Falle scheint also auch der aromatische Anteil der Bande eine Intensitätserhöhung zu erfahren.

Berechnet man die integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung für Xylol aus $E^{al.}_{CH} = 8{\cdot}015 \cdot 10^{13}$ und $E^{ar.}_{CH} = 6{\cdot}275 \cdot 10^{13}$, so erhält man $73{\cdot}19 \cdot 10^{13}$; die gemessenen Werte (Tabelle 10) liegen also um

Tabelle 10. Integrale Extinktionswerte des Xylols in 10^{13} cm²/Mol · sec⁻¹.

Substanz	2. CH-Oberschwingung			CH-Bande bei 1·4 μ		
	$E_{gem.}$	$E_{ber.}$	$E_{gem.} - E_{ber.}$	$E_{gem.}$	$E^{al.}$	$E^{al.}_{CH}$
o-Xylol	70·75	73·19	— 2·44	63·85	48·05	8·01
m-Xylol	70·42	73·19	— 2·77	65·54	49·74	8·29
p-Xylol	70·19	73·19	— 3·00	67·93	52·13	8·69

3 bis 4% niedriger als der unter der Annahme unveränderter Schwingungsmöglichkeit der aromatischen und aliphatischen CH-Bindungen berechnete. Da $E_{gem.}$ vom o- zum m- zum p-Xylol abnimmt, während die Höhe ε (Tabelle 6) des aliphatischen Bandenmaximums bei 1·19 μ eine Zunahme erfährt, ist es wahrscheinlich, daß sich die Intensität der aromatischen CH-Schwingungen mit der Verteilung der CH_3-Gruppen über den Ring vermindert.

Die Gesamtextinktion der 1·4-μ-Bande des Xylols nimmt im Gegensatz zur 2. CH-Oberschwingung von der o- zur m- zur p-Verbindung zu. Berechnet man $E^{al.}_{CH}$ dieser Bande in derselben Weise wie in Tabelle 9, so erhält man wiederum etwas hoch liegende Werte. Der aromatische Anteil dieser Bande dürfte also bei der Verteilung der CH_3-Gruppen auf den Ring seine Intensität erhöhen.

Eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit besteht schließlich noch bei allen isomeren aliphatischen, aromatischen und zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen zwischen der Änderung der integralen

Extinktion der 2. *CH*-Oberschwingung einerseits und des Molvolumens andererseits. Vergleicht man nämlich diese Größen in Tabelle 7, 8 und 10 sowie in Tabelle 6 bei *n*- und *i*-Propylbromid, *n*- und *i*-Propyljodid, Dichloräthylen cis und trans, *o*- und *m*-Dichlorbenzol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol, so erkennt man, daß stets eine Zunahme des Molvolumens mit einer Abnahme der Schwingungsintensität verknüpft ist.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den aliphatischen Kettenverbindungen im Verhältnis zu den entsprechenden Ringen zu beobachten. So hat *n*-Hexan mit gleicher Anzahl von *C*-Atomen wie Cyclohexan und nur zwei weiteren *H*-Atomen ein wesentlich größeres Molvolumen ($V = 128{\cdot}06$) als die Ringverbindung ($V = 108{\cdot}14$), deren *CH*-Bindungen aber um 21% stärker schwingen als die der Kette. Methylendimethyläther, das sogar ein *C*-Atom weniger besitzt als Dioxan, hat ein größeres Volumen ($V = 88{\cdot}24$) als die Ringverbindung ($V = 85{\cdot}21$), deren *CH*-Bindungen wiederum um 6% stärker als die der Kettenverbindung schwingen.

Allgemein kann man somit sagen, daß die 2. *CH*-Oberschwingung bei kleinerem Molvolumen (und gleicher Atomzahl), wahrscheinlich wegen der geringeren Beweglichkeit (Drehung) der Moleküle, eine Intensitätserhöhung erfährt. Für die Gesamtintensität der 2. *CH*-Oberschwingung wäre also die gegenseitige Behinderung der Flüssigkeitsmoleküle infolge ihrer thermischen Bewegung von merklichem Einfluß.

Dagegen muß man die starke Herabsetzung der Schwingungsintensität der *CH*-Bindungen weit unterhalb des Normalwertes bei den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen sicherlich auf andere Ursachen zurückführen. Wahrscheinlich spielt bei diesen Verbindungen die durch die großen Dipolmomente bedingte Molekülassoziation eine ausschlaggebende Rolle, die ja auch z. B. bei den Alkoholen und Fettsäuren die Intensität der *OH*-Banden sehr stark vermindert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VIII.

Untersuchung der Anregbarkeit verschiedener Normalschwingungen auf Grund exakter Schalldispersionsmessungen[1]).

Von

K. F. Buschmann und **K. Schäfer.**

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 41.)

Es werden exakte Schalldispersionsmessungen in CO_2, NH_3, N_2O und $(CH_3)_2O$ durchgeführt, die eine Abhängigkeit der auf 1 Atm. Druck bezogenen Relaxationszeiten vom Druck bzw. der Frequenz, bei der die Dispersionsmessung vorgenommen wurde, erkennen lassen. Aus dieser Druck- bzw. Frequenzabhängigkeit läßt sich dann im Anschluß an eine Untersuchung von Schäfer ermitteln, welche Normalschwingungen in einer Molekel besonders leicht durch Stoß anregbar sind. Es zeigt sich, daß Schwingungen, die beim Stoß aus der Richtung der Molekülachse angeregt werden können, leichter anregbar sind als solche, bei denen der zur Anregung erforderliche Stoß senkrecht zur Molekülachse erfolgen muß, ein Befund, der mit reaktionskinetischen Erkenntnissen über die Wirksamkeit von Stößen bei Austauschreaktionen in bester Übereinstimmung ist.

Einleitung.

Es wurde schon in den früheren Arbeiten dieser Reihe[2]) der Versuch gemacht, bei Schalldispersionsmessungen in reinen Gasen und Gasmischungen Abweichungen von der normalen Dispersion, die sich beim Vorliegen einer Relaxationszeit ergibt, aufzufinden, um hieraus einen Rückschluß auf die Energieübertragung von der Translation auf die einzelnen Normalschwingungen zu ziehen; denn es war von vornherein unwahrscheinlich, daß die Energieübertragung auf die verschiedenen Normalschwingungen mit praktisch gleichen Relaxationszeiten erfolgen würde. Die vorerst vorliegende Theorie der Schalldispersion von Rutgers[3]) war allerdings nur für Gase mit

---

[1]) D 5. [2]) A. Eucken und R. Becker, Z. physik. Chem. (B) **27** (1934) 219; (B) **27** (1934) 235. A. Eucken und H. Jaacks, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 85. A. Eucken und E. Nümann, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 163. L. Küchler, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 199. A. Eucken und S. Aybar, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 195. Hinfort mit I bis VI bezeichnet. [3]) A. J. Rutgers, Ann. Physik (5) **16** (1933) 350.

nur einer Relaxationszeit zugeschnitten, so daß eine quantitative Auswertung der Abweichungen beobachteter Dispersionskurven von der nach RUTGERS berechneten Normalform nicht direkt möglich gewesen wäre; weil aber die experimentellen Arbeiten keine nennenswerten Abweichungen der Dispersionskurven von ihrer Normalgestalt brachten, genügte vorerst die einfache Dispersionstheorie von RUTGERS. Inzwischen wurde von SCHÄFER[1]) die Dispersionstheorie des Schalles auch auf den Fall des Vorhandenseins mehrerer Relaxationszeiten für die einzelnen Normalschwingungen übertragen und gezeigt, wie die Abweichungen von der gewöhnlichen Dispersionskurve zur Gewinnung der einzelnen Relaxationszeiten auszuwerten sind.

Das Ergebnis dieser Berechnung bestand darin, daß in der Tat die Gestalt der Dispersionskurve nur wenig von ihrer einfachen Normalform abweicht, wenn der Hauptanteil zur Schwingungswärme des betreffenden Gases von einer Normalschwingung beigetragen wird, selbst wenn die Relaxationszeiten für die beiden Normalschwingungen sich stärker voneinander unterscheiden. Um also mit Erfolg die Trennung der beobachteten mittleren Dispersionskurve in diejenigen Anteile vornehmen zu können, die den einzelnen Normalschwingungen zukommen, bedarf es sehr exakter Dispersionsmessungen. Die Genauigkeit der in den früheren Arbeiten erhaltenen Resultate reicht dazu nicht aus.

Zwar gelang es SCHÄFER (loc. cit.) nachträglich, aus einer der in der Arbeit VI von EUCKEN und AYBAR ausgeführten Dispersionsmessungen die Relaxationszeiten für die Normalschwingungen von *COS* näherungsweise zu berechnen; dem erhaltenen Resultat darf jedoch kein zu großes Gewicht beigelegt werden, da die Bestimmung der einzelnen Relaxationszeiten nicht das eigentliche Ziel dieser Arbeit war. Diese Messung wurde von SCHÄFER — als die einzig verwendbare — im wesentlichen nur dazu benutzt, um das Auswertungsverfahren an einem konkreten Beispiel eingehender zu erörtern.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Bestimmung der Relaxationszeiten (β-Werte) der einzelnen Normalschwingungen bei einigen einfachen Gasen im Anschluß an die Arbeit von SCHÄFER. Nach den vorstehenden Darlegungen erfordert dies eine Steigerung der Meßgenauigkeit gegenüber den früheren Arbeiten. Dabei zeigte es sich, daß grundsätzliche Änderungen an der Apparatur, die schon

[1]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 212; im folgenden mit VII bezeichnet.

bei den früheren Arbeiten (IV bis VI) Verwendung gefunden hatte, nicht erforderlich waren; tatsächlich war nämlich ihre Leistungsfähigkeit bislang noch nicht voll ausgenutzt worden, so daß es gelang, durch eine sorgfältigere Justierung, durch äußerste Temperaturkonstanz bzw. Verfolgung der geringsten Temperaturschwankungen und durch konsequente Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Meßfehler soweit herabzudrücken, daß die Resultate den Anforderungen der Theorie genügten. Gasmischungen, die in den letzten Arbeiten den Hauptgegenstand der Untersuchung bildeten, wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nicht mit herangezogen, weil die Anforderungen an die Genauigkeit bei diesen noch höher sind als bei reinen Gasen und zuerst einmal festgestellt werden sollte, inwieweit die Bestimmung der Relaxationszeiten der einzelnen Normalschwingungen überhaupt möglich war.

Die in den letzten Arbeiten dieser Reihe wegen ihrer Einfachheit so häufig benutzte Methode der Absorptionsmessungen zur Ermittlung der Relaxationszeiten konnte jetzt natürlich nicht herangezogen werden, da sie eben nur eine mittlere Relaxationszeit liefert, aber keine genauen Aussagen über die Gestalt der Dispersionskurve zu machen gestattet, deren genaue Kenntnis eben für die Bestimmung der den einzelnen Normalschwingungen zukommenden β-Werte nach dem Gesagten unerläßlich ist.

I. Experimenteller Teil.

α) Grundlagen des Verfahrens zur Bestimmung der Dispersion.

Bei der Bestimmung der Dispersion von Ultraschall in Gasen handelt es sich lediglich um eine möglichst exakte Wellenlängenmessung, die sich daran anschließende Bestimmung einer mittleren Relaxationszeit β läßt sich vorerst in der gleichen Weise vornehmen wie in den früheren Arbeiten. Die Wellenlängenmessung erfolgt gewöhnlich relativ zu der Wellenlänge, die man bei gleicher Frequenz des Ultraschalles in Luft oder einem anderweitigen Vergleichsgase erhält, das praktisch keine Schalldispersion in dem verwendeten Frequenzgebiet aufweist. Aus der Beziehung für die Schallgeschwindigkeit $\mathfrak{U}^2 = -\varkappa \mathfrak{v}^2 (\partial p/\partial \mathfrak{v})_T$ ($\mathfrak{v}$ = spez. Volumen) folgt dann für das Verhältnis $\varkappa \equiv C_p/C_v$

$$\varkappa_\nu = \frac{\varkappa_\nu^* \cdot M \lambda^2 \left(T^* + \frac{2 B^* p^*}{R}\right)}{M^* \lambda^{*2} \left(T + \frac{2 B p}{R}\right)}, \tag{1}$$

wenn die mit einem Stern versehenen Größen sich auf das Vergleichsgas beziehen. Dèr Index ν soll dabei andeuten, daß $\varkappa$ jetzt noch von der benutzten Schallfrequenz abhängt (Dispersion); es bedeutet dabei λ die Wellenlänge, M das Molgewicht, T die absolute Temperatur, B den zweiten Virialkoeffizienten, R die Gaskonstante und p den Druck. Nach Möglichkeit wird $T = T^*$ gewählt; auf kleine Temperaturdifferenzen von etwa 0·01° muß jedoch, um die gewünschte Genauigkeit zu erzielen, jetzt schon geachtet werden. Aus $\varkappa$ kann dann in bekannter Weise die Molwärme C_v erhalten werden:

$$C_{v_\nu} = \frac{R + 2\,\frac{dB}{dT} \cdot p}{\varkappa_\nu - 1}\,. \tag{2}$$

Die Reduktion der Molwärme auf den Druck Null liefert

$$C_{v_\nu}^0 = C_{v_\nu} + \left(2\,\frac{dB}{dT} + T\,\frac{d^2 B}{dT^2}\right) \cdot p, \tag{3}$$

woraus sich durch Subtraktion des temperaturunabhängigen Anteils der Molwärme $C_{v,\infty}$ ($5/2\,R$ bzw. $6/2\,R$) der Teil der Schwingungswärme ergibt, der bei der betreffenden Frequenz überhaupt noch angeregt wird.

$$C_{s\nu}^0 = C_{v_\nu}^0 - C_{v,\infty}\,. \tag{4}$$

($C_{v,\infty}$ ist auch derjenige Teil der auf den Druck Null reduzierten Molwärme, der bei sehr hoher Frequenz allein übrig bleibt).

Aus dem so durch die Messung erhaltenen Wert von $C_{s\nu}^0$ kann man jetzt ebenso, wie dies früher unter Zugrundelegung der Normalgestalt der Dispersionskurve geschehen ist, die Größe $\beta\omega$ berechnen, wo β die Relaxationszeit und ω die Kreisfrequenz ist, und zwar gilt[1]):

$$\beta\omega = 2\pi\nu \cdot \beta = \sqrt{\frac{C_v^0}{C_{v,\infty}}} \cdot \sqrt{\frac{C_s - C_{s\nu}^0}{C_{s\nu}^0}} \tag{5}$$

Darin bedeutet C_v^0 die statisch gemessene auf $p = 0$ reduzierte Molwärme und C_s die völlig angeregte Schwingungswärme des Gases. Bei Kenntnis der Frequenz des Ultraschallgebers gewinnt man dann sofort die Relaxationszeit β. Die so gewonnenen β-Werte hängen noch stark vom Druck des Versuchsgases ab, da die Energieüber-

[1]) Z. B. gilt nach Gleichung (13a) und (16) in der Arbeit VII für die normale Dispersion

$$\frac{C_v^{0\,2} + \beta^2\omega^2 C_{v,\infty}^2}{C_v^0 + \beta^2\omega^2 C_{v,\infty}} = \frac{(C_{v,\infty} + C_s)^2 + \beta^2\omega^2 C_{v,\infty}^2}{(C_{v,\infty} + C_s) + \beta^2\omega^2 C_{v,\infty}} = C_{v_\nu}^0 = C_{v,\infty} + C_{s\nu}^0\,.$$

woraus sich durch Auflösen nach $\beta\omega$ sofort Gleichung (5) des Textes ergibt.

tragung von der Translationsbewegung auf die Normalschwingungen des Gases durch molekulare Stöße erfolgt, deren Zahl für eine herausgegriffene Molekel proportional mit p ansteigt. Charakteristisch für die Energieübertragung ist also weniger die Zeit β als vielmehr die Stoßzahl, die eine Molekel in dieser Zeit erleidet; es ist darum, um vergleichbare β-Werte zu erhalten, üblich, diesen auf den Druck von 1 Atm. zu beziehen, was einfach durch Multiplikation von β mit dem jeweiligen Druck (gemessen in Atmosphären) geschieht. Die so erhaltenen Werte seien mit β_{I} bezeichnet; sie sollten, wenn nur eine Normalschwingung vorliegt, oder die Relaxationszeiten für sämtliche Normalschwingungen gleich sind, unabhängig vom Druck sein.

Hieraus geht hervor, daß man, um verschiedene Punkte auf der Dispersionskurve aufzunehmen, auch so vorgehen kann, daß man anstatt bei konstantem Druck die Frequenz zu ändern, bei gleicher Frequenz den Druck ändert, denn es kommt ja nur auf den Wert von $\beta\omega$ an, welcher Punkt der Dispersionskurve erreicht wird. Eine Verdoppelung des Druckes liefert also den gleichen $C_{s\nu}^{0}$-Wert wie eine Verringerung der Frequenz auf die Hälfte. Da eine Frequenzänderung während einer Meßserie größere Schwierigkeiten bereitet als eine entsprechende Variation des Druckes, war in den früheren Arbeiten dieser Reihe gewöhnlich nur der Druck geändert worden; in der vorliegenden Arbeit wurden beide Größen geändert. Dies hatte folgenden Grund:

Mit einer Änderung des Druckes ändert sich nämlich auch die Zahl der van der Waalsschen Doppelmolekeln im Gase, womit gleichzeitig die Zahl der Zusammenstöße, die eine einfache Molekel mit Doppelmolekeln erfährt, variiert; wenn nun der Stoß mit einer Doppelmolekel wesentlich anders wirkt als zwei hintereinanderfolgende Stöße mit einfachen Molekeln, so sollte sich das darin bemerkbar machen, daß eine Frequenzänderung bei konstantem Druck, wobei die Zahl der Doppelmolekeln nicht betroffen wird, einen etwas anderen Effekt mit sich bringt als die entsprechende Druckänderung bei konstanter Frequenz. Diese Frage konnte so mit untersucht werden.

Beim Vorliegen mehrerer Normalschwingungen kann der β_{I}-Wert jedoch nicht mehr druck- bzw. frequenzunabhängig sein, weil ja kleine Abweichungen von der normalen Dispersionskurve auftreten, die β_{I}-Werte besitzen dann, wie in der Arbeit von Schäfer näher ausgeführt wurde, einen allerdings meist geringfügigen Gang, aus dem

man dann die für die einzelnen Normalschwingungen charakteristischen β-Werte berechnen kann; wie dies im einzelnen geschieht, ist in der Arbeit VII an Hand eines Beispiels ausführlich beschrieben worden und braucht darum an dieser Stelle nicht wiederholt zu werden.

β) Einzelheiten der Apparatur.

Die zur Wellenlängenmessung verwandte Apparatur war die gleiche, die in IV benutzt und dort schon beschrieben wurde. Als Schallstrahler diente ein Piezoquarz Q (Abb. 1) von etwa 200 kHz (bzw. 600 kHz), dessen Stirnflächen mit einer sehr dünnen, gleichmäßigen Platinschicht überzogen waren, auf der die elektrischen Zuleitungen zum Hochfrequenzsender (kleine Streifen aus Aluminiumfolie) am Rande des Quarzes aufgekittet waren. Dem Quarz gegenüber befand sich ein durch eine Mikrometerschraube bewegliche Reflektorplatte R, deren Abstand vom Quarz auf einer an die Schraube angeschlossenen Registriertrommel ermittelt werden konnte. Die Ausbildung stehender Schallwellen zwischen Quarz und Reflektor, die sich jedesmal bei einer Verschiebung des Reflektors um eine halbe Wellenlänge wiederholt, konnte direkt durch Verfolgung des Anodenstromes im Sendekreis beobachtet werden, da in diesem Falle ein besonders hoher Energiebetrag an das Gas abgeführt werden muß, was eine Abnahme des Anodenstromes zur Folge hat. Durch äußerst genaue Justierung des Reflektors gelang es, so ausgeprägt scharfe Minima des Anodenstromes zu erhalten, daß die zugehörigen Reflektorstellungen mit einer genügenden Genauigkeit ermittelt werden konnten. Durch ein an der Registriertrommel angebrachtes Schreibgerät wurden die Stellungen der Mikrometerschraube, die den ausgezeichneten Reflektorstellungen entsprachen, aufgezeichnet, so daß die Auswertung der Wellenlänge dann direkt vorgenommen werden konnte.

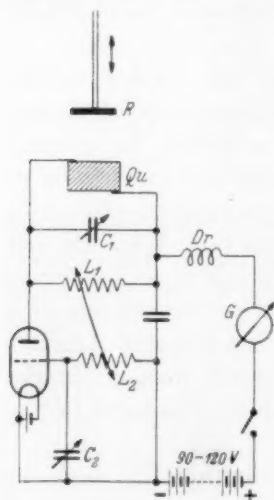


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

Zur Abdichtung des eigentlichen Schallmeßraumes, die stets Schwierigkeiten bereitete, wurde im unteren wassergekühlten Teil eine Quecksilberdichtung eingebaut, wie in Abb. 2 dargestellt ist.

Die runde eiserne Grundplatte A war mit einer konzentrischen und einer exzentrischen konischen Bohrung versehen. In diese Bohrungen waren die beiden eisernen Durchführungsrohrstücke C eingepaßt, die von unten mit Schraubenmuttern festgezogen werden konnten. Durch die konzentrische Durchführung gingen die elektrischen Zuleitungen und die Thermoelementdrähte D zur Temperaturmessung, durch die exzentrische ging die in vertikaler Richtung bewegte Reflektorstange E. In die Grundplatte war ein sorgfältig eingeschliffener Hahn F eingeschweißt, an den mit Druckschlauch das Niveaugefäß G angesetzt war. B bezeichnet den aufschraubbaren druckfesten Außenmantel, H den gläsernen Trägerkörper für den Quarz, der über die Durchführungsrohre geschoben und auf die Grundplatte mit Siegellack aufgekittet wurde. Durch den Hahn konnte das als Dichtungsmittel dienende Quecksilber abgelassen werden. Zum Abdichten wurde durch Einstellen des Niveaugefäßes das Quecksilber etwa 5 cm hoch in den Schallmeßraum eingelassen und dann der Hahn geschlossen. Auf diese Weise gelang es mühelos, die Apparatur hochvakuum- und druckdicht abzuschließen.

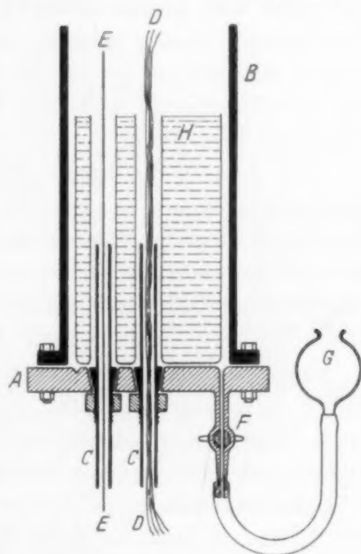


Abb. 2. Unterer Teil der Apparatur mit Hg-Dichtung.

γ) Genauigkeit der Messungen.

Da die Resultate wesentlich von der Genauigkeit abhängen, mit der die β_{I}-Werte ermittelt werden können, ist es erforderlich, die Größe der Meßfehler einer eingehenderen Betrachtung zu unterziehen. Direkt gemessen werden die Wellenlänge λ und λ^*, die Temperaturen T und T^* sowie die Drucke p und p^*; Gleichung (1) zeigt, daß von diesen Größen die Drucke nur in die Korrektionsglieder eingehen, bei der Ermittlung von $\varkappa_r$ kommt es demnach nicht so sehr auf eine genaue Ermittlung dieser Werte an, obwohl es natürlich keine Schwierigkeit bereitete, die Drucke bis auf Bruchteile eines Promille genau abzulesen. Die Temperaturen und ihre Schwankungen wurden auf

0·01° genau beobachtet, so daß diese Größen sicher auf $^1/_{10}{}^0/_{00}$ genau sind. Wesentlich für den Fehler von $\varkappa_r$ ist jetzt nur die Genauigkeit, mit der λ gemessen werden kann. Der mittlere Fehler von λ betrug etwa $^1/_2{}^0/_{00}$, so daß also λ^2 um $1^0/_{00}$ und λ^2/λ^{*2} um etwa $1\,^1/_2{}^0/_{00}$ fehlerhaft sein wird. Da dieser Fehler von allen der größte ist, fällt er praktisch allein ins Gewicht, die anderen in (1) auftretenden Größen wie M und M^* können als äußerst genau bekannt angesehen werden, so daß $\varkappa_r$ ebenfalls mit einem Fehler von $1\,^1/_2{}^0/_{00}$ behaftet sein wird. Der Virialkoeffizient B des Versuchsgases muß natürlich auf etwa 1% genau bekannt sein, da sonst $\varkappa_r$ einen systematischen Fehler bekommt; es genügt bei höheren Ansprüchen daher i. a. nicht, den Virialkoeffizient aus dem Theorem der korrespondierenden Zustände zu berechnen.

Um diese Genauigkeit der Wellenlängenmessung zu erhalten, reichte es nicht aus, aus den einzelnen Marken der Registriertrommel, die den Minima des Anodenstromes entsprachen, durch Mittlung die Wellenlänge zu ermitteln, es war vielmehr erforderlich, jedesmal eine Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate für bedingte Beobachtungen vorzunehmen, denn die Stellen der Minima müssen ja, wenn man sie gegen die Ordnung der Reflexionen aufträgt, eine gerade Linie ergeben, deren Neigung unmittelbar die halbe Wellenlänge liefert. Die Ausgleichsrechnung ergibt dann einen kleineren mittleren Fehler als beim gewöhnlichen Mitteln. Der Fehler von C_{v_r} wird nach Gleichung (2), wenn wir mit einem mittleren Fehler von $1\,^1/_2{}^0/_{00}$ von $\varkappa_r$ rechnen, etwa $^1/_2\%$ betragen, denn $(\varkappa_r - 1)$ im Nenner von Gleichung (2) ist bei den untersuchten Gasen etwa viermal kleiner als $\varkappa_r$, so daß der prozentuale Fehler dementsprechend größer wird. Der mittlere Fehler von C_{v_r} und damit auch der von $C^0_{v_r}$ und $C^0_{s_r}$ beträgt, da C_v fast durchweg in der Nähe von 6 cal lag, etwa 0·03 cal, denn die Umrechnung von C_{v_r} auf $C^0_{v_r}$ ist nur eine Korrektionsgröße, die bei Kenntnis der Virialkoeffizienten wesentlich genauer als bis auf 0·03 cal bestimmt werden kann.

Die Ermittlung des β-Wertes aus Gleichung (5) führt jetzt zu größeren prozentualen Fehlern, da Gleichung (5) gegenüber kleinen Änderungen von $C^0_{s_r}$ sehr empfindlich ist. Wenn C_s etwa 2 cal beträgt und $C^0_{s_r}$ etwa halb so groß ist wie C_s, so wird $C_s - C^0_{s_r}$ ebenso wie $C^0_{s_r}$ um 3% fehlerhaft, da diese Fehler aber bei der Bildung des Quotienten unter der Wurzel in (5) beide in derselben Richtung wirken, beträgt der mittlere Fehler dieses Quotienten 6%; $\beta\omega$ und damit

auch β und β_I wird also, da ω und $C_v^0/C_{v,\infty}$ als hinreichend genau bekannt angesehen werden können, einen mittleren Fehler von 3% besitzen. Diese letzte Abschätzung gilt aber nur, wenn wir uns mitten im Dispersionsgebiet befinden; wenn C_{sv}^0 sehr klein ist oder in der Nähe von C_s gelegen ist, so muß mit einem größeren mittleren Fehler von β gerechnet werden. Die später erhaltenen Gänge der β_I-Werte sind jedoch wieder genauer, da zu ihrer Ermittlung mehrere bei verschiedenen Drucken gemessene β_I-Werte herangezogen werden. Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse ist der Größe der Versuchsfehler also immer besondere Beachtung zu schenken.

δ) Reinigung der Versuchsgase.

Die zur Messung benutzten Gase: Kohlendioxyd, Stickoxydul, Ammoniak und Dimethyläther wurden Stahlflaschen entnommen und in folgender Weise gereinigt.

Kohlendioxyd wurde langsam durch einen Turm mit trockenem Natriumbicarbonat geleitet, ging von da durch zwei enge mit Glaswolle gefüllte Fallen, in denen etwa vorhandenes Wasser bei der Temperatur der festen Kohlensäure ausgefroren wurde. Schließlich wurde die so gereinigte Kohlensäure in eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriertasche kondensiert. Durch mehrfaches Umdestillieren und scharfes Abpumpen der ersten Anteile wurden noch alle nicht kondensierbaren Gase entfernt und dann die Kohlensäure in die Vorratskolben destilliert.

Stickoxydul wurde durch Schraubenwaschflaschen mit Ferrosulfatlösung, Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure geleitet, danach wie oben angegeben durch Tiefkühlung vom Wasserdampf befreit und mehrfach umdestilliert.

Ammoniak wurde durch ein etwa 10 cm langes Wattefilter und einen Turm mit fester Kalilauge geleitet und in eine teilweise mit festem Bariumoxyd gefüllte Ausfriertasche kondensiert, um den Wasserdampf zu binden. Durch mehrfaches Umdestillieren und scharfes Abpumpen wurden nicht kondensierbare Gase entfernt.

Dimethyläther wurde zur Trocknung über Phosphorpentoxyd geleitet und mehrfach umdestilliert unter Abpumpen der ersten Anteile.

ε) Ausführung der Messungen.

Aus dem auf S. 78 Gesagten geht bereits hervor, in welcher Weise die zur Aufnahme der Dispersion einzig notwendige Wellenlängenmessung vorgenommen wurde und auf welche Einzelheiten zur Erzielung der gewünschten Genauigkeit geachtet werden mußte. Die zur Messung verwendeten Versuchsgase wurden unmittelbar vor der Messung noch einmal umdestilliert und aus einer druckfesten Falle in die Apparatur verdampft bis der gewünschte Druck p erreicht war. Die für eine Meßserie (Beobachtungen bei verschiedenen Drucken aber gleicher Temperatur und Frequenz) benutzte Gasfüllung wurde nicht noch einmal benutzt, sondern weggepumpt. Die Einstellung der

jeweiligen Temperatur geschah bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur mit einem besonders verfertigten elektrischen Ofen, der durch Akkubatterien geheizt wurde, und über den Mantel, der den Schallmeßraum umschloß gesteckt wurde; bei tieferen Temperaturen fanden Temperaturbäder aus Wasser, Eis bzw. Kohlensäure—Methylalkohol Verwendung. Die Schallfrequenz des Piezoquarzes konnte direkt aus der gemessenen Wellenlänge im Vergleichsgas (Luft) und der als bekannt anzusehenden Schallgeschwindigkeit des Vergleichsgases aus der Beziehung $U^* = \lambda^* \cdot \nu$ ermittelt werden.

Eine vollständige Auswertung einer Dispersionsmessung (bestehend aus vier Einzelmessungen) mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (5) zeigt Tabelle 1 und 2. Tabelle 1 gibt dabei eine Bestimmung einer Wellenlänge aus den einzelnen den Anodenstromminima entsprechenden Reflektorstellungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wieder[1]). Bei jedem Druck wurde die Wellenlänge zweimal bestimmt, das eine Mal bei mit der Zeit zunehmendem Abstand des Reflektors vom Quarz und das andere Mal bei abnehmendem Reflektorabstande. Aus beiden Resultaten wurde dann das Mittel gewonnen.

Tabelle 2 enthält neben den so ermittelten Wellenlängen die sich aus (1), (4) und (5) direkt ergebenden Werte von $\varkappa_\nu$, $C^0_{s\nu}$ und β, sowie den Wert $\beta_{\mathrm{I}} = \beta \cdot p$. An dem Kopf der Tabelle sind die zur Auswertung erforderlichen Meßdaten des Vergleichsgases angegeben.

Tabelle 1. Beobachtungsergebnisse einer bestimmten Meßreihe bei konstanten Versuchsbedingungen.

Nummer ν des Anodenstromminimums	Reflektorstellung y_ν (in mm)	Nummer ν des Anodenstromminimums	Reflektorstellung y_ν (in mm)
0	0·726	6	4·653
1	1·394	7	5·320
2	2·046	8	5·964
3	2·688	9	6·615
4	3·358	10	7·282
5	4·004	11	7·427
		12	8·582

$$\text{Wellenlänge: } \lambda = \left(\sum_\nu \nu \cdot y_\nu - 6 \cdot \sum_\nu y_\nu\right) : \frac{12 \cdot 13 \cdot 14}{24} = 1{\cdot}308_3 \text{ mm.}$$

[1]) Betreffs der angegebenen Formeln zur Ausgleichung bedingter Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate siehe z. B. Runge und König, Numerisches Rechnen, § 18. Berlin 1924.

$$\text{Mittlerer Fehler: } m_i = 2\sqrt{\frac{\sum_\nu y_\nu^2 - \frac{\lambda}{2}\sum_\nu \nu \cdot y_\nu - n\sum_\nu y_\nu}{\frac{11 \cdot 12 \cdot 13 \cdot 14}{12}}} = 0{\cdot}0011,$$

$$\text{mit } n = \left(\frac{1}{13}\sum_\nu y_\nu - \frac{\lambda}{4}\,12\right) = 0{\cdot}733_6\,.$$

Tabelle 2. Auswertung einer Meßreihe.

Vergleichsmessung. Luft: $p^* = 0{\cdot}967$ Atm. $\lambda^* = 1{\cdot}7052$ mm. $\nu = 201{\cdot}1$ kHz. $T^* = 292{\cdot}20°$ K. $B^* = -8{\cdot}7$ cm³. $\varkappa_\nu = 1{\cdot}4022$.

N_2O: $T = 292{\cdot}00°$ K. $B = -161{\cdot}7$ cm³. $dB/dT = +1{\cdot}103$ cm³/Grad. $d^2B/dT^2 = -0{\cdot}107$ cm³/Grad². $C_{v,\infty} = 4{\cdot}965$ cal. $C_s = 2{\cdot}220$ cal. $\nu = 201{\cdot}1$ kHz.

p (Atm)	λ (mm)	$\varkappa_\nu$	$C^0_{s\nu}$ (cal)	$\beta \cdot 10^6$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ sec
2·657	$1{\cdot}308_8$	$1{\cdot}302_0$	$2{\cdot}02_1$	$0{\cdot}29_9$	$0{\cdot}79_5$
1·788	$1{\cdot}318_1$	$1{\cdot}305_7$	$1{\cdot}80_3$	$0{\cdot}45_8$	$0{\cdot}81_9$
0·980	$1{\cdot}337_9$	$1{\cdot}329_5$	$1{\cdot}20_0$	$0{\cdot}87_8$	$0{\cdot}86_1$
0·671	$1{\cdot}352_3$	$1{\cdot}352_1$	$0{\cdot}76_2$	$1{\cdot}31_8$	$0{\cdot}88_4$

II. Ergebnisse der Dispersionsmessungen.

α) Kohlendioxyd.

Die Ergebnisse der an CO_2 zwischen 0° und 90° C ausgeführten Messungen sind in Tabelle 3 enthalten. Bei der Berechnung wurde der zweite Virialkoeffizient aus der Formel

$$B = 27{\cdot}5 - \frac{66{\cdot}40 \cdot 10^4}{T^{1,5}} - \frac{28{\cdot}63 \cdot 10^{11}}{T^{4,5}}\,(\text{cm}^3/\text{Mol})$$

entnommen, die aus den experimentell von SCHÄFER[1]) bei tiefen Temperaturen und von MAAS und COOPER[2]) bei hohen Temperaturen bestimmten Virialkoeffizienten neu berechnet wurde.

Tabelle 3. Dispersionsmessungen der Kohlensäure im Temperaturgebiet zwischen 0° und 90° C.

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm²	$\varkappa_\nu$	$C^0_{s\nu}$ in cal	$\beta_1 \cdot 10^{-6}$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte[3])
		$T = 276{\cdot}00°$ abs. $\nu = 201{\cdot}5$ kHz. ($C_s = 1{\cdot}686$ cal.)				
1	2·759	1·7397	1·4042	0·228	6·38	6·42
2	1·987	1·7596	1·4055	0·133	6·21	6·18
3	1·024	1·7811	1·4049	0·044	5·72	5·83
4	0·687	1·7880	1·4041	0·020	5·81	5·72

[1]) K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 85. [2]) MAAS und COOPER, Canad. J. Res. **4** (1931) 283 und 495. [3]) Vgl. hierzu S. 90/91.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm²	$\varkappa_v$	C^0_{sv} in cal	$\beta_1 \cdot 10^{-6}$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
			$T = 294{\cdot}40°$ abs. $\nu = 200{\cdot}3$ kHz. ($C_s = 1{\cdot}907$ cal.)			
5	2·872	1·8841	1·3933	0·330	5·84	6·01
6	1·934	1·9091	1·3989	0·177	5·65	5·56
7	1·066	1·9309	1·4020	0·064	5·34	5·22
8	0·716	1·9381	1·4021	0·035	4·93	5·04
			$T = 363{\cdot}20°$ abs. $\nu = 200{\cdot}1$ kHz. ($C_s = 2{\cdot}602$ cal.)			
9	2·867	2·3021	1·3635	0·651	4·87	4·78
10	1·955	2·3311	1·3741	0·444	4·23	4·38
11	0·992	2·3749	1·3929	0·138	4·12	3·98
12	0·658	2·3846	1·3962	0·079	3·64	3·86
			$T = 363{\cdot}20°$ abs. $\nu = 593$ kHz. ($C_s = 2{\cdot}602$ cal.)			
13	3·016	0·26919	1·3968	0·182	3·64	3·74
14	1·872	0·27147	1·4002	0·085	3·37	3·28
15	0·992	0·27291	1·4012	0·031	2·98	2·95
16	0·676	0·27351	1·4020	0·016	2·83	2·84

β) Stickoxydul.

Beim Stickoxydul wurden die für die Auswertung der Messungen erforderlichen Virialkoeffizienten entsprechend den experimentellen Bestimmungen von JOHNSTON und WEIMER[1]) aus folgender neu berechneten Formel entnommen:

$$B = 32 - \frac{88{\cdot}80 \cdot 10^4}{T^{1,5}} - \frac{6{\cdot}71 \cdot 10^9}{T^{3,5}} \, (\mathrm{cm^3/Mol}).$$

Die unmittelbaren Resultate der Einzelmessungen im Temperaturgebiet zwischen $-55°$ bis $+70°$ C finden wir in Tabelle 4.

Tabelle 4. β_1-Werte des N_2O zwischen $-55°$ und $+70°$ C.

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm²	$\varkappa_v$	C^0_{sv} in cal	$\beta_1 \cdot 10^{-6}$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
			$T = 217{\cdot}90°$ abs. $\nu = 207$ kHz. $C_s = 1{\cdot}332$ cal.)			
17	2·939	1·2507	1·4379	0·727	2·32	2·30
18	2·126	1·2783	1·4283	0·522	2·29	2·30
19	1·030	1·3194	1·4205	0·176	2·29	2·30
20	0·684	1·3311	1·4168	0·080	2·35	2·30

[1]) H. L. JOHNSTON und H. R. WEIMER, J. Amer. chem. Soc. **56**, I (1934) 625.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm²	$\varkappa_v$	C^0_{sv} in cal	$\beta_1 \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
			$T = 247{\cdot}60°$ abs. $\nu = 204{\cdot}7$ kHz. ($C_s = 1{\cdot}705$ cal.)			
21	3·076	1·4050	1·3499	1·341	1·45	1·46
22	1·949	1·4508	1·3577	0·975	1·52	1·50
23	0·975	1·5083	1·3806	0·434	1·50	1·52
24	0·668	1·5308	1·3916	0·226	1·54	1·54
			$T = 276{\cdot}00°$ abs. $\nu = 201{\cdot}6$ kHz. ($C_s = 2{\cdot}042$ cal.)			
25	2·695	1·6182	1·3143	1·818	0·89	0·89
26	1·862	1·6446	1·3188	1·579	0·95	0·94
27	1·037	1·6924	1·3403	1·033	0·96	0·97
28	0·682	1·7308	1·3628	0·609	0·98	0·99
			$T = 292{\cdot}00°$ abs. $\nu = 201$ kHz. ($C_s = 2{\cdot}220$ cal.)			
29	2·657	1·7129	1·3020	2·021	0·80	0·79
30	1·788	1·7375	1·3057	1·803	0·82	0·83
31	0·980	1·7901	1·3295	1·200	0·86	0·86
32	0·671	1·8287	1·3521	0·762	0·88	0·88
			$T = 346{\cdot}30°$ abs. $\nu = 200$ kHz. ($C_s = 2{\cdot}778$ cal.)			
33	2·766	2·0703	1·2705	2·680	0·53	0·54
34	1·801	2·0914	1·2733	2·497	0·60	0·60
35	1·001	2·1365	1·2923	1·929	0·66	0·66
36	0·682	2·1816	1·3162	1·379	0·69	0·69
			$T = 346{\cdot}30°$ abs. $\nu = 594$ kHz. ($C_s = 2{\cdot}778$ cal.)			
37	3·124	0·23412	1·2919	2·153	0·56	0·58
38	1·853	0·24340	1·3292	1·231	0·70	0·68
39	1·007	0·25281	1·3711	0·464	0·75	0·76

γ) Ammoniak.

Die Zustandsgrößen des NH_3 konnten aus einer Arbeit von CRAGOE[1]) entnommen werden. Als empirische Zustandsgleichung für NH_3 fand folgender vereinfachter Ausdruck Verwendung:

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{A}{T^3} - \frac{Bp + C}{T^{11}} - E + Tf(p)$$

$f(p) = (5\,955{\cdot}6 - 528{\cdot}45\,p + 24{\cdot}589\,p^2 - 0{\cdot}3538\,p^3) \cdot 10^{-6}$.

$R \;= 4{\cdot}8197,\; A = 3{\cdot}40645 \cdot 10^8,\; B = 3{\cdot}282 \cdot 10^{26}$.

$C \;= 3{\cdot}6934 \cdot 10^{26},\; E = 2{\cdot}600$.

---

[1]) CRAGOE, Refrig. Engng. **12**, Nr. 5 (1925).

Bei Anwendung dieser Zustandsgleichung ist zu beachten, daß p in m (Hg) und V in cm³/g einzusetzen ist. Aus der Abweichung vom idealen Gasgesetz ergeben sich dann sofort die Virialkoeffizienten. Die Umrechnungen von C_{vv} auf C^0_{vv} nimmt man am besten direkt an Hand der von CRAGOE (loc. cit.) angegebenen Tabellen vor, die es einem ersparen, die Ableitungen des zweiten Virialkoeffizienten zu diesem Zweck zu bestimmen. Die Schwingungswärme des Ammoniaks zeigt bereits bei den hier vorliegenden Temperaturen einen merklichen Einfluß der Anharmonizitätseffekte usw. Diese berücksichtigt man am besten dadurch, daß man C_s wieder direkt aus den CRAGOEschen Tabellen entnimmt.

Tabelle 5 bringt die Ergebnisse der verschiedenen Meßserien bei 40° und 100° C.

Tabelle 5. Dispersionsmessungen in NH_3 bei 40° und 100° C mit Frequenzen von 200 bzw. 600 kHz.

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm²	$\varkappa_v$	C^0_{vv} in cal	$\beta_1 \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
			$T = 313{\cdot}50°$ abs. $\nu = 200$ kHz. ($C_s = 0{\cdot}669$ cal.)			
40	2·959	4·8955	1·3324	0·632	0·59	0·64
41	1·895	4·9353	1·3231	0·601	0·53	0·52
42	0·988	4·9684	1·3169	0·530	0·43	0·44
43	0·604	5·0011	1·3200	0·381	0·44	0·41
			$T = 313{\cdot}50°$ abs. $\nu = 600$ kHz. ($C_s = 0{\cdot}669$ cal.)			
44	3·046	0·54500	1·3371	0·554	0·39	$0{\cdot}37_2$
45	1·853	0·55007	1·3293	0·517	0·28	$0{\cdot}29_5$
46	0·941	0·55532	1·3268	0·321	0·27	$0{\cdot}25_0$
47	0·600	0·55750	1·3264	0·256	0·22	$0{\cdot}23_4$
			$T = 373{\cdot}30°$ abs. $\nu = 593$ kHz. ($C_s = 1{\cdot}090$ cal.)			
48	3·009	0·65736	1·2990	1·047	0·18	$0{\cdot}17_2$
49	1·784	0·65941	1·2933	1·033	0·12	$0{\cdot}13_3$
50	0·968	0·66316	1·2942	0·911	0·12	$0{\cdot}11_2$
51	0·567	0·66488	1·2944	0·857	0·09	$0{\cdot}10_2$

δ) Dimethyläther.

Da beim Dimethyläther keine direkten Messungen des zweiten Virialkoeffizienten B vorlagen, wurde diese Größe aus den kritischen

Daten mittels der WOHLschen Zustandsgleichung[1]) berechnet. Mit $V_K = 170\ \text{cm}^3$, $T_K = 400{\cdot}2°\ \text{K}$, $p_K = 52$ Atm. ergibt sich:

$$B = 170\ \text{cm}^3 \cdot \left[0{\cdot}740 - 0{\cdot}045 \cdot \frac{T}{400{\cdot}2} - 1{\cdot}50 \cdot \frac{400{\cdot}2}{T} - 0{\cdot}55 \left(\frac{400{\cdot}2}{T}\right)^{3{\cdot}27}\right],$$

also bei der Temperatur von 373·4°, bei der die Dispersionsmessung durchgeführt wurde: $B = -272\ \text{cm}^3$. Da hier C_s bereits wesentlich größer als $C_{v,\infty}$ ist und die C^0_{sr}-Werte bei unseren Versuchsbedingungen mitten auf der Dispersionskurve liegen, sind die β_I-Werte nicht so stark empfindlich gegenüber einer Änderung des zweiten Virialkoeffizienten, weshalb den β_I-Werten wohl die gleiche prozentuale Genauigkeit zukommen dürfte wie denen der Kohlensäure.

Tabelle 6.

Dispersionsmessungen in Dimethyläther bei 100° C und 200 kHz.

Lfd Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm²	$\varkappa_v$	C^0_{sr} in cal	$\beta_I \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_I\, 10^6$ ausgeglichene Werte
			$T = 373{\cdot}40°$ abs. $\nu = 200$ kHz. ($C_s = 10{\cdot}109$ cal.)			
52	2·966	1·8393	1·1546	8·427	1·73	1·73
53	1·876	1·8781	1·1554	7·789	1·34	1·34
54	0·959	1·9436	1·1759	5·768	1·09	1·08
55	0·624	1·9935	1·1988	4·243	0·96	0·99

III. Diskussion der Ergebnisse.

a) Grundlagen der praktischen Durchführung der Bestimmung der einzelnen Relaxationszeiten.

Die uns verbleibende Aufgabe besteht in erster Linie darin, jetzt aus den beobachteten Gängen der β_I-Werte die Relaxationszeiten für die einzelnen Normalschwingungen — wieder auf 1 Atm. Druck bezogen — zu berechnen. Diese Aufgabe wird dadurch erleichtert bzw. überhaupt möglich gemacht, daß bei den einzelnen Gasen praktisch nur zwei Normalschwingungen merklich angeregt sind; in welcher Weise in diesem Falle die Bestimmung der Relaxationszeiten der einzelnen Normalschwingungen vorzunehmen ist, wurde schon in der Arbeit von SCHÄFER (loc. cit.) an Hand eines Beispiels eingehend dargelegt, so daß es sich erübrigt, hier alle Einzelheiten der rechnerischen Durchführung zu wiederholen.

[1]) A. WOHL, Z. physik. Chem. **87** (1914) 1 und **99** (1921) 207.

Lediglich im Falle der einen am Dimethyläther vorgenommenen Messung ist bereits eine größere Zahl von Normalschwingungen angeregt, so daß die Berechnung der Relaxationszeiten für die einzelnen Normalschwingungen praktisch unmöglich gemacht wird. Dieses Gas soll darum im Rahmen der gegenwärtigen Diskussion nicht weiter quantitativ behandelt werden.

In Arbeit VI werden folgende Anregungsmechanismen als Grenzfälle für die Energieübertragung beim Vorhandensein von zwei Normalschwingungen behandelt:

I. Beide Schwingungen sind unabhängig voneinander direkt durch Stoß anregbar. (Die zugehörigen Einstelldauern werden mit β_1 und β_2 bezeichnet.)

II. Es wird nur eine Schwingung direkt durch Stoß angeregt, die dann ihre Energie an die zweite praktisch nicht direkt anregbare abgibt. Die Einstelldauern werden mit β_1 und $\beta_{1,2}$ bezeichnet.

In Wirklichkeit wird man mit einer Überlagerung der beiden Grenzfälle I und II rechnen müssen, jedoch ist anzunehmen, daß praktisch der eine Anregungsmechanismus überwiegt.

Von den in der Arbeit von SCHÄFER abgeleiteten quantitativen Beziehungen benötigt man zur Lösung der gestellten Aufgabe die folgenden:

Für den Anregungsmechanismus I:

$$C_{v_v}^0 = \frac{U^2 + W^2}{U}, \tag{6}$$

$$\left.\begin{aligned} U &= C_{v,\infty} + \frac{C_{s_1}}{1+\beta_1^2\omega^2} + \frac{C_{s_2}}{1+\beta_2^2\omega^2}, \\ W &= \frac{C_{s_1}\cdot\beta_1\omega}{1+\beta_1^2\omega^2} + \frac{C_{s_2}\cdot\beta_2\omega}{1+\beta_2^2\omega^2} \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

mit: $\omega = 2\pi\nu.$

Für den Anregungsmechanismus II:

Es bleibt auch Beziehung (6) gültig, an Stelle von (7) treten aber folgende Ausdrücke:

$$\left.\begin{aligned} U &= C_{v,\infty} + \frac{C_{s_1}}{\Gamma}\cos\delta_1 + \frac{C_{s_2}}{\Gamma\sqrt{1+\beta_{1,2}^2\omega^2}}\cos(\delta_1+\delta_{1,2}), \\ W &= \frac{C_{s_1}}{\Gamma}\sin\delta_1 + \frac{C_{s_2}}{\Gamma\sqrt{1+\beta_{1,2}^2\omega^2}}\sin(\delta_1+\delta_{1,2}). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Dabei bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} &\Gamma^2 = U'^2 + W'^2 \qquad \text{und} \qquad \operatorname{tg}\delta = \frac{W'}{U'}, \\ &U' = 1 + \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}}\cdot\frac{\beta_1\beta_{1,2}\omega^2}{1+\beta_{1,2}^2\omega^2}, \qquad W' = \beta_1\omega + \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}}\cdot\frac{\beta_1\omega}{1+\beta_{1,2}^2\omega^2} \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

$$\operatorname{tg}\delta_{1,2} = \beta_{1,2}\cdot\omega.$$

Die Festlegung des Verhältnisses $\beta_1:\beta_2$ bzw. $\beta_1:\beta_{1,2}$ geschieht dann durch Ausprobieren in der in Arbeit VI (loc. cit., S. 221) beschriebenen Weise bis der berechnete Gang der β_I-Werte mit dem beobachteten übereinstimmt, woraus sich dann sofort auch die β-Werte der einzelnen Normalschwingungen ergeben. Berechnet man sich nun für ein beliebig vorgegebenes Verhältnis der einzelnen Relaxationszeiten die Dispersionskurve, so findet man eine im ganzen länger gestreckte Gestalt als beim Vorliegen nur einer einzigen Relaxationszeit. Dies ist plausibel, da sich ja schon bei kleineren Frequenzen eine Abweichung des $C^0_{v_\nu}$-Wertes vom statischen C^0_v-Wert bemerkbar machen muß, als wenn nur die kleinere Relaxationszeit für den gesamten Energieübertragungsmechanismus maßgebend wäre; und umgekehrt macht sich die Abweichung des $C^0_{v_\nu}$-Wertes von $C_{v,\infty}$ noch bei größeren Frequenzen bemerkbar, als wenn nur die größere Relaxationszeit maßgebend wäre. Für die mittleren Relaxationszeiten β_I bedeutet dies, daß stets mit wachsendem ν die β_I-Werte kleiner werden oder daß sie mit steigendem Druck zunehmen müssen. Wenn Abweichungen von diesem normalen Gang der β_I-Werte auftreten, so haben diese ihren Grund in sekundären Einflüssen individueller Natur, die einer besonderen Betrachtung bedürfen.

b) Die einzelnen Gase.

α) Kohlensäure.

Die genaueste Messung ist hier die bei 363·2° K mit einer Quarzfrequenz von 200 kHz durchgeführte, die zunächst etwas eingehender analysiert werden soll. Wie Tabelle 2 lehrt, besitzt hierbei der Gang von β den erwarteten Verlauf. Es zeigt sich nun bei der numerischen Durchrechnung, daß die Größe des beobachteten Ganges durch den Anregungsmechanismus II bei keiner Wahl von $\beta_1:\beta_{1,2}$ dargestellt werden kann; dieser Mechanismus scheidet mithin aus. Um nun nach dem Mechanismus I den relativ großen Gang, der hier bei kleinen $C^0_{s\nu}$-Werten beobachtet wurde, erklären zu können, muß man annehmen, daß die Energieübertragung auf die Valenzschwingung der Kohlensäure rascher erfolgt als die auf die Knickschwingung, andernfalls müßte nämlich bei kleinen $C^0_{s\nu}$-Werten ein praktisch konstanter β_I-Wert vorliegen, da dann die Schwingungswärme in dem fraglichen Dispersionsgebiet praktisch nur durch die Knickschwingung und deren Anregung festgelegt wird. Mit einem Verhältnis der Relaxationszeiten $\beta_1:\beta_2=4·0:1$ gelingt es, den beobachteten Gang der β_I-Werte

darzustellen, wie aus der nachstehenden Tabelle 7 hervorgeht. Dabei sind entsprechend der Temperatur von 363·2° K die einzelnen Schwingungswärmen $C_{s_1} = 2{\cdot}30$ cal, $C_{s_2} = 0{\cdot}302$ cal[1]). Diese enthält in den ersten beiden Spalten den Dispersionsbereich $1 \leq \beta_1 \leq 12$ bzw. $1/4 \leq \beta_2 \leq 3$. Die dritte und vierte Spalte enthalten die nach Gleichung (7) berechneten Größen U und W in vielfachen von $C_{v,\infty}$, aus denen man nach Gleichung (6) $C^0_{v_r}$ und durch Subtraktion von $C_{v,\infty}$ die in der fünften Spalte angegebenen $C^0_{s_r}$-Werte errechnet, die sechste enthält dann die gemäß Gleichung (5) berechneten Werte von $\beta\omega$. Durch Division von $\beta_1\omega$ in $\beta\omega$ wurden dann die Zahlangaben der letzten Spalte erhalten, die den Gang der β-Werte repräsentieren[2]).

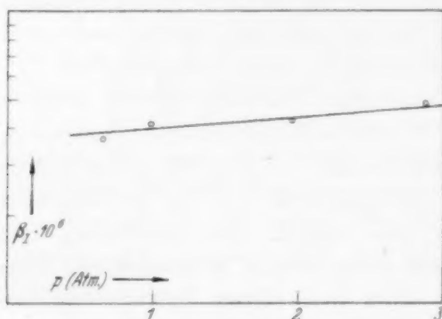


Abb. 3. Zur Bestimmung der ausgeglichenen β_I-Werte.

Davon, daß das gewählte Verhältnis $\beta_1 : \beta_2 = 4{\cdot}0 : 1$ der Wirklichkeit entspricht, überzeugt man sich in folgender Weise: Wir zeichnen uns in logarithmischem Maßstab die in Tabelle 2 für die Temperatur von 363·2° K gemessenen β_I-Werte in Abhängigkeit vom Druck auf — der logarithmische Maßstab ist lediglich darum gewählt, weil die prozentualen Gänge, auf die es gemäß der letzten Spalte in Tabelle 6 ankommt, im logarithmischen Maßstab direkter erfaßt werden als in einem anderen — und erhalten innerhalb der Fehlergrenzen eine gerade Linie (Abb. 3). Als ausgeglichene β_I-Werte nehmen wir nun die Werte, die wir auf dieser Geraden abgreifen und die in den Tabellen 2 bis 5 in der letzten Spalte enthalten sind. Dividieren wir nun den so ermittelten β-Wert für 1 Atm. Druck durch den entsprechenden Wert von $\beta : \beta_1$ in Tabelle 7, so erhalten wir den Wert von β_1 (bezogen auf 1 Atm.), der jetzt natürlich keinen Gang mehr

[1]) Die dritte Schwingung, die größenordnungsmäßig stark hinter der zweiten zurücktritt, ist hier der Einfachheit halber auf C_{s_1} und C_{s_2} aufgeteilt. Wie schon in Arbeit VII mitgeteilt wurde, ist die spezielle Art dieser Aufteilung von nebensächlicher Bedeutung. [2]) Eine Umrechnung auf den Druck $p = 1$ ist hierbei nicht erforderlich, da wir in der Anlage der Tabelle 6 direkt von einer Variation der Größen $\beta_1 \cdot \omega$ und $\beta_2 \cdot \omega$ ausgegangen sind.

aufweisen darf. Die C^0_{sv}-Werte der 363·2°-Messungen in Tabelle 6 sind nun 0·651, 0·444, 0·138 und 0·079 cal. Diesen entsprechen nach Tabelle 7, wie man durch Interpolation leicht findet, die Werte 0·83$_5$, 0·77, 0·68 und 0·66$_3$ des Verhältnisses β/β_1. Die erwähnte Division liefert:

$$\beta_1 = \frac{4{\cdot}78 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}83_5} = 5{\cdot}72 \cdot 10^{-6}\ \text{sec} \quad \text{bzw.}\ \beta_1 = \frac{4{\cdot}38 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}77} = 5{\cdot}69 \cdot 10^{-6}\ \text{sec}$$

bzw.

$$\beta_1 = \frac{3{\cdot}98 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}68} = 5{\cdot}85 \cdot 10^{-6}\ \text{sec} \quad \text{bzw.}\ \beta_1 = \frac{3{\cdot}86 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}66_3} = 5{\cdot}82 \cdot 10^{-6}\ \text{sec}.$$

Man erhält also in der Tat mit dem angegebenen Verhältnis von $\beta_1 : \beta_2$ einen innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments konstanten β_1-Wert, der, da wir den Messungen bei hohen Drucken ein größeres Gewicht beilegen müssen, in der Nähe von $5{\cdot}7_5 \cdot 10^{-6}$ sec liegt.

Wir finden somit:

$$T = 363{\cdot}2^\circ\ \text{K};\ \beta_1 = 5{\cdot}7_5 \cdot 10^{-6}\ \text{sec},\ \beta_2 = {}^1/_4 \cdot \beta_1 = 1{\cdot}4_4 \cdot 10^{-6}\ \text{sec}.$$

Tabelle 7. Bestimmung des Ganges der β-Werte für CO_2 bei 363·2° K nach Anregungsmechanismus I.

β_1	β_2	$\frac{U}{C_{v,\infty}}$	$\frac{W}{C_{v,\infty}}$	C^0_{sv}	$\beta\omega$	$\frac{\beta}{\beta_1}$
1	0·25	1·289	0·246	1·660	0·930	0·930
2	0·50	1·141	0·210	0·880	1·730	0·865
3	0·75	1·085	0·168	0·527	2·455	0·818
4	1·00	1·0576	0·1395	0·377	3·00	0·750
5	1·25	1·0415	0·1186	0·273	3·62	0·723
6	1·50	1·0310	0·1032	0·213	4·14	0·690
8	2·00	1·0193	0·0812	0·128	5·43	0·680
12	3·00	1·0093	0·0566	0·0615	7·93	0·661

Der Vollständigkeit halber sei noch kurz an Hand der Tabelle 8 gezeigt, daß man bei Verwendung des Anregungsmechanismus II immer nur sehr kleine Gänge erhält. Das in Tabelle 8 gewählte Verhältnis $\beta_1 : \beta_{1,2} = 1:1$ liefert dabei noch relativ große Gänge[1]).

Tabelle 8. Bestimmung des Ganges der β-Werte für CO_2 bei 363·2° abs. nach Anregungsmechanismus II.

β_1	$\beta_{1,2}$	$\frac{U}{C_{v,\infty}}$	$\frac{W}{C_{v,\infty}}$	C^0_{sv}	$\beta\omega$	$\frac{\beta}{\beta_1}$
1	1	1·2167	0·2452	1·321	1·214	1·214
2	2	1·0874	0·1840	0·589	2·285	1·143
4	4	1·0267	0·1083	0·182	4·505	1·126

[1]) Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß $\beta_{12} : \beta_1 = 0$ beim Anregungsmechanismus II bedeutet, daß sich die zweite Schwingung ebenso rasch einstellt wie die erste, daß man also nur in diesem Falle keinen Gang beobachtet.

In derselben Weise finden wir für die bei 294·3° K und 200 kHz ausgeführte Dispersionsmessung, daß der Gang der β_I-Werte durch ein Verhältnis $\beta_1:\beta_2 = 4{\cdot}5:1$ darstellbar ist, es ergibt sich

$$\beta_1 = 6{\cdot}8_6 \cdot 10^{-6}\ \text{sec.}$$
$$\beta_2 = 1{\cdot}5_3 \cdot 10^{-6}\ \text{sec.}$$

Die Messung bei 276° K weist bereits größere experimentelle Fehler auf, da die $C^0_{s\,v}$-Werte bereits sehr klein sind. Man findet nach einer analogen Rechnung $\beta_1:\beta_2 = 4{\cdot}5:1$. Es folgt dann:

$$\beta_1 = 7{\cdot}2 \cdot 10^{-6}\ \text{sec.}$$
$$\beta_2 = 1{\cdot}6 \cdot 10^{-6}\ \text{sec.}$$

Wie schon auf S. 77 bemerkt wurde, bringt eine Verminderung des Druckes nur dann den gleichen Effekt für die Schalldispersion hervor, wie eine entsprechende Erhöhung der Frequenz, wenn die Stöße mit Doppelmolekeln oder kurz gesagt die Dreierstöße ebenso wirken wie zwei hintereinanderfolgende Zweierstöße. Die beiden Messungen bei 363°, bei 200 bzw. 600 kHz liefern nun bei der höheren Frequenz und dem dreifachen Druck nicht genau denselben β_I-Wert wie bei der niedrigen Frequenz und einfachem Druck. Es ist noch festzustellen, ob dieser Effekt dahin zu deuten ist, daß Dreierstöße etwa eine Verringerung der Einstellzeiten gegenüber zwei Doppelstößen mit sich bringen, oder ob diese Abweichung noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die berechneten $C^0_{s\,v}$-Werte sind nun bei 3 Atm. Druck und $\nu = 600$ kHz und bei 1 Atm. Druck und $\nu = 200$ kHz nach Tabelle 2 0·18 cal bzw. 0·14 cal. Der mittlere Fehler der einzelnen $C^0_{s\,v}$-Werte beträgt nun nach unserer Fehlerabschätzung von S. 80 0·03 cal, so daß die Abweichung der beiden angegebenen $C^0_{s\,v}$-Werte voneinander noch innerhalb dieser Fehler liegt. Ein merklicher Einfluß der Dreierstöße oder der Stöße mit Doppelmolekeln ist bei der Kohlensäure also nicht feststellbar.

Da die Minima des Anodenstromes bei hohem Druck wegen der dann stärkeren Schallabsorption im Gase schärfer ausgeprägt und mithin besser zu messen sind, ist anzunehmen, daß der Messung bei 3 Atm. Druck und 600 kHz ein etwas größeres Gewicht zuzumessen ist als der bei 200 kHz und 1 Atm. Druck. Die Bestimmung von β_1 und β_2 unter Zugrundelegung der bei 600 bzw. 200 kHz bei 3 Atm. gemessenen β_I-Werte liefert $\beta_1:\beta_2 = 5{\cdot}4:1$ und daraus

$$\beta_1 = 6{\cdot}1 \cdot 10^{-6}\ \text{sec}, \quad \beta_2 = 1{\cdot}1_3 \cdot 10^{-6}\ \text{sec.}$$

Mit diesem β_1- und β_2-Werte lassen sich auch die beiden Meßpunkte

bei 2 Atm. der Messungen mit $\nu = 200$ bzw. 600 kHz befriedigend darstellen, ein weiterer Hinweis dafür, daß die Frequenzänderung bei der Kohlensäure, soweit dies hier experimentell feststellbar ist, auf dasselbe hinausläuft wie die entsprechende Druckänderung. Der soeben erhaltene β_1-Wert unterscheidet sich von dem früheren ($5{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$) nur um wenige Prozent, der β_2-Wert weist dagegen eine größere Abweichung auf, dies liegt daran, daß das Verhältnis $\beta_1 : \beta_2$ relativ empfindlich gegen kleine Gangänderungen ist. Aus beiden Messungen — der bei 600 und der bei 200 kHz — zusammen wird man als wahrscheinlichste Werte für β_1 und β_2, indem man den zuletzt bestimmten ein größeres Gewicht beilegt, etwa $\beta_1 = 6{\cdot}0 \cdot 10^{-6}$ und $\beta_2 = 1{\cdot}2 \cdot 10^{-6}$ annehmen[1]).

Die Tatsache, daß bei der Kohlensäure der Anregungsmechanismus II ausscheidet, erscheint insofern plausibel, als ja bei diesem Mechanismus eine stärkere Kopplung der einzelnen Normalschwingungen aneinander — etwa durch Anharmonizitätsglieder — vorausgesetzt werden muß, bei der Kohlensäure aber diese Kopplung zwischen der Valenz- und der Knickschwingung aus dem Grunde besonders klein sein wird, weil die Knickschwingung senkrecht zur Valenzschwingung erfolgt. Die Schwingungsanregung der Valenzschwingung erfolgt wahrscheinlich aus dem Grunde leichter als die der Knickschwingung, weil die Annäherung einer zweiten CO_2-Molekel längs der Molekülachse bis zu Abständen, in denen eine Beeinflussung der inneren Schwingungen stattfinden kann, wohl aus ähnlichen Gründen leichter erfolgt, aus denen die Annäherung eines H-Atoms an eine H_2-Molekel bei einer Austauschreaktion auch vorzugsweise aus der Achsenrichtung der H_2-Molekel stattfindet. Die Temperaturabhängigkeit der β_2-Werte, die ja die Energie der Hemmung beim molekularen Stoß (eine Art Aktivierungsenergie) widerspiegelt, ist aus dem gleichen Grunde geringer als die Temperaturabhängigkeit von β_1.

Nach tieferen Temperaturen zu zeigt sich bei der Kohlensäure eine deutliche Abnahme der Gänge der β_1-Werte, ganz wie sie in der Arbeit VII gefordert wird, weil ja bei tiefen Temperaturen nur noch

---

[1]) Wenn man die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen β_1- und β_2-Werte miteinander vergleichen will, so wird man nur die zuerst erwähnten Zahlen heranziehen, da diese alle aus den bei einer Frequenz gemessenen β_1-Werten hergeleitet sind und sich daher irgendein systematischer Fehler bei ihrem Vergleich nicht so sehr bemerkbar machen dürfte.

praktisch eine Normalschwingung ins Gewicht fällt und für diese nur eine Relaxationszeit maßgebend ist. Bei der Kohlensäure ließen sich die Dispersionsmessungen jedoch nicht bis zu solch niedrigen Temperaturen verfolgen, daß der Gang der β_I-Werte zum Verschwinden kam, weil die C^0_{sv}-Werte dann so klein werden, daß die Meßfehler eine sichere Bestimmung der mittleren Relaxationszeiten β_I nicht mehr gestatten.

β) Ammoniak.

Die mittleren Fehler der β_I-Werte beim Ammoniak sind größer als beim CO_2, weil die Schwingungswärme des Ammoniaks im untersuchten Temperaturgebiet wesentlich kleiner ist als bei der Kohlensäure und die C^0_{sv}-Werte bei höheren Drucken, bei denen die Anodenstromminima besonders gut zu beobachten sind, in der Nähe von C_s liegen, so daß $C_s - C^0_s$ in Gleichung (5) mit einem großen prozentualen Fehler behaftet ist. Die bei 313° K ausgeführten Dispersionsmessungen sind hier die genaueren, da bei diesen $C_s - C^0_{sv}$ größere Werte besitzt.

Die Gänge der mittleren Relaxationszeiten sind beim Ammoniak sehr groß, was zum Teil daran liegt, daß beim Ammoniak die zweite Normalschwingung im Verhältnis zur ersten größer als beim CO_2 ist; die dritte und vierte Schwingung fallen auch hier nicht merklich ins Gewicht. Eine eindeutige Aussage, welcher Anregungsmechanismus beim Ammoniak vorzugsweise vorliegt, ist hier nicht möglich, da zu dieser Aussage genauere Messungen notwendig sind.

Unter Annahme des Anregungsmechanismus I findet man bei der bei 313° K und 600 kHz erfolgten Dispersionsmessung $\beta_1 : \beta_2 = 1 : 6$, es muß sich also beim Ammoniak die langsamere Normalschwingung schneller aufs thermische Gleichgewicht einstellen als die schnellere, ferner folgt

$$\beta_1 = 2{\cdot}0 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_2 = 12 \cdot 10^{-7} \text{ sec}.$$

Die Messung bei 3 Atm. und 600 kHz und die bei 1 Atm. und 200 kHz liefern innerhalb der Meßfehler das gleiche Resultat, die zugehörigen C^0_{sv}-Werte unterscheiden sich nämlich nur um 0·02 cal. Vergleicht man wieder nur die bei 3 Atm. und $\nu = 600$ kHz bzw. 200 kHz gemessenen β_I-Werte miteinander, so erhält man

$$\beta_1 = 1{\cdot}7 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_2 = 16 \cdot 10^{-7} \text{ sec}.$$

Der β_1- und β_2-Wert sind hier also beide ebenfalls relativ empfindlich gegenüber kleinen Gangänderungen. Als wahrscheinlichste Werte wird

man hier, indem man ebenso wie früher den zuletzt berechneten das höhere Gewicht gibt, etwa

$$\beta_1 = 1{\cdot}8 \cdot 10^{-7}\ \text{sec}, \quad \beta_2 = 14{\cdot}5 \cdot 10^{-7}\ \text{sec}$$

ansehen. Ein Einfluß der Zusammenstöße mit Doppelmolekeln ist beim Ammoniak im Rahmen der hier erreichten Genauigkeit nicht nachweisbar:

Bei Annahme des Anregungsmechanismus II findet man:

$$\beta_1 : \beta_{1\,2} = 1 : 2{\cdot}3.$$

$$\beta_1 = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-7}\ \text{sec}, \quad \beta_{1,2} = 5{\cdot}2 \cdot 10^{-6}\ \text{sec}.$$

Der Energieausgleich erfolgt demnach zwischen den beiden Normalschwingungen zwei- bis dreimal langsamer als zwischen der Translation und der direkt anregbaren Normalschwingung[1]). Es erscheint allerdings nach dem beim CO_2 Bemerkten plausibler, daß beim Ammoniak ebenfalls der Anregungsmechanismus I tatsächlich zutrifft; denn auch beim Ammoniak schwingen die Atome bei der zweiten Normalschwingung praktisch senkrecht zu den Richtungen, in denen sie sich bei der ersten Normalschwingung bewegen. Es bewegen sich nämlich die Atome bei der Normalschwingung mit dem kleineren Θ_s-Wert im wesentlichen in Richtung der Molekülachse, die vom N-Atom auf den Schwerpunkt der Ebene der drei H-Atome gezählt wird, bei der anderen Schwingung senkrecht dazu, wenn wir beim Ammoniak ebenso wie bei der Kohlensäure annehmen, daß die Annäherung zweier Molekeln aus der Richtung der Molekülachse leichter erfolgt als senkrecht dazu, so wird jetzt verständlich, warum die Schwingung mit dem kleineren Θ_s-Wert hier leichter anregbar ist als die andere, während es bei der Kohlensäure gerade die mit dem größeren Θ_s-Wert war, die sich leichter anregen ließ.

Der Umstand, daß beim Ammoniak die Schwingung mit dem kleineren Θ_s-Wert so viel leichter anregbar ist als die andere, mag mit der starken Anharmonizität der Schwingung zusammenhängen; man rechnet ja damit, daß bei dieser Schwingung das N-Atom sogar durch die Ebene der drei H-Atome hindurchschwingen kann, so daß eine wesentlich leichtere Anregbarkeit gerade dieser Schwingung beim Stoß aus der Richtung der Molekülachse verständlich erscheint und

[1]) Im Falle, daß beide Anregungsmechanismen gleichzeitig nebeneinander wirksam sind, läßt sich keine eindeutige Aussage über die einzelnen Relaxationszeiten mehr machen.

damit auch der relativ kleine β_I-Wert, den man im Mittel beim Ammoniak überhaupt beobachtet.

Die Messung bei 373° K (600 kHz) liefert bei der Analyse des Ganges der mittleren Relaxationszeiten bei Annahme des Anregungsmechanismus I ein Verhältnis der β-Werte von $\beta_1 : \beta_2 = 1:4$; es ergibt sich

$$\beta_1 = 0{\cdot}8 \cdot 10^{-7}\ \text{sec}, \quad \beta_2 = 3{\cdot}_2 \cdot 10^{-7}\ \text{sec}.$$

Ein entsprechender Vergleich mit Werten, die aus Beobachtungen gewonnen wurden, die bei gleichem Druck aber verschiedener Frequenz gemacht wurden, konnte hier nicht mehr angestellt werden[1]).

Es sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, daß man bei Annahme des Anregungsmechanismus II zu den Werten

$$\beta_1 = 1{\cdot}0 \cdot 10^{-7}\ \text{sec und}\ \beta_{1,2} = 1{\cdot}5 \cdot 10^{-7}\ \text{sec}$$

gelangt, die jedoch von geringerer Bedeutung sind, da dieser Mechanismus nach den obigen Bemerkungen auch beim Ammoniak wahrscheinlich nicht zutreffend sein wird.

γ) Stickoxydul.

Die am Stickoxydul vorgenommenen Dispersionsmessungen sind die genauesten der hier mitgeteilten, weil einerseits C_s größer als beim Ammoniak ist und zum anderen $C^0_{s\,I}/C_s$ weder zu dicht an Eins noch an Null gelegen ist, so daß sich kleine Meßfehler auf die β_I-Werte nicht so sehr auswirken. Eine Auswertung der beobachteten Gänge der mittleren Relaxationszeiten in der gleichen Weise wie beim CO_2 und NH_3 ist jedoch nicht möglich, da die Gänge den früheren entgegengesetzt verlaufen; die β_I-Werte nehmen jetzt mit steigendem Druck ab, sie zeigen also einen anormalen Verlauf. Wie schon auf S. 89 angedeutet, kann ein solcher nicht in der gewöhnlichen Weise durch verschiedene Relaxationszeiten zweier Normalschwingungen gedeutet werden. Daß der anormale Gang beim N_2O nicht durch Zusammenstöße mit Doppelmolekeln bewirkt wird, zeigt die Dispersionsmessung mit der höheren Frequenz (600 kHz), bei der die β_I-Werte größer sind als die entsprechenden mit einer Frequenz von 200 kHz gemessenen, während sonst das Umgekehrte der Fall war. Allerdings beobachtet man bei 3 Atm. und 600 kHz einen β_I-Wert von

[1]) Eine Dispersionsmessung mit einer Frequenz von 200 kHz wurde zwar durchgeführt, die $C^0_{s\,I}$-Werte lagen hierbei jedoch so dicht in der Nähe von C_s, daß eine einigermaßen gesicherte Bestimmung der β_I-Werte bei dieser Temperatur unmöglich gemacht wurde. Den letzten Zahlangaben kommt darum eine geringere Genauigkeit zu als den vorherigen.

$5{\cdot}8 \cdot 10^{-7}$ sec, dagegen bei 1 Atm. und 200 kHz einen solchen von $6{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$ sec. Der Unterschied ist hier — er entspricht in den $C^0_{s,i}$-Werten einer Differenz von 0·1 bis 0·15 cal — in Anbetracht der höheren Genauigkeit der β_I-Werte beim N_2O so groß, daß man immerhin bereits von einem Einfluß der Zusammenstöße mit Doppelmolekeln sprechen kann. Da der β_I-Wert bei 3 Atm. und 600 kHz kleiner ist als der bei 1 Atm. und 200 kHz, heißt dies, daß die Zusammenstöße mit Doppelmolekeln die Einstellung des thermischen Gleichgewichts beschleunigen bzw. stärker wirken als zwei hintereinander folgende Zweierstöße. Dieser Befund ordnet sich der allgemein bekannten Tatsache unter, daß Fremdgasmolekeln die Energieübertragung gewöhnlich beschleunigen, denn die Doppelmolekeln können den gewöhnlichen Molekeln gegenüber als Fremdmolekeln angesprochen werden.

Eine Erklärung des anormalen Ganges der β_I-Werte muß darum in einer Besonderheit des Anregungsmechanismus gesucht werden. Es sei folgende Erklärungsmöglichkeit zur Diskussion gestellt, die letzthin nicht voll befriedigend erscheint, jedoch ist auf Grund des vorliegenden Materials noch keine endgültige Deutung des anormalen Ganges möglich. Eine Möglichkeit besteht in der Vorstellung, daß die höheren Quanten der im wesentlichen ins Gewicht fallenden Knickschwingung leichter anregbar seien als das erste Schwingungsquant. Dann erhält man naturgemäß ein Steilerwerden der Dispersionskurve, da, wenn erst einmal eine gewisse Anregung der betreffenden Normalschwingung erreicht ist, bei weiterer Druckerhöhung die weitere Einstellung des thermischen Gleichgewichts schneller erfolgt, als man sie bei konstanter Einstelldauer erwarten würde, was darauf hinausläuft, daß die β_I-Werte mit steigendem Druck oder sinkender Frequenz kleiner werden. Gleichzeitig neben diesem Effekt macht sich natürlich der Einfluß der zweiten Normalschwingung geltend, der allein ein Abflachen der Dispersionskurve bewirken würde. Genaue quantitative Aussagen lassen sich darum über die leichtere Anregbarkeit der höheren Schwingungsquanten nicht machen, da man diese beiden Einflüsse nicht gut voneinander trennen kann. Die Vorstellung einer leichteren Anregbarkeit der höheren Schwingungsquanten wird auch durch Überlegungen reaktionskinetischer Art direkt gefordert. Bei chemischen Zerfallsreaktionen, die allerdings bei höheren Temperaturen als die hier vorliegenden verlaufen, bei denen also die höheren Schwingungsquanten stark an-

geregt sind, erfolgt nämlich eine Übertragung der Schwingungsquanten wesentlich leichter (bis zu 100mal leichter) als man nach den bei tieferen Temperaturen vorgenommenen Schalldispersionsmessungen erwarten sollte[1]), ein Effekt, den man bereits im Rahmen kinetischer Untersuchungen auf eine wesentlich leichtere Anregbarkeit der höheren Schwingungsquanten zurückführte. Hierzu ist allerdings in der Regel eine merkliche Anharmonizität der betreffenden Normalschwingungen erforderlich; nun ist der Anharmonizitätsgrad der Knickschwingung der N_2O-Molekel zwar nicht sehr erheblich, immerhin sind die spektroskopisch ermittelten Anharmonizitätskonstanten ν_{11} und ν_{12} aber um mehr als das Doppelte größer als die des CO_2[2]). Bedenkt man, daß dieser Effekt vom Vorzeichen des Anharmonizitätsgrades nicht abhängt, also wohl mindestens mit dem Quadrat desselben anwächst, so ist es immerhin verständlich, daß bei dem zum Zerfall neigenden N_2O die Gangumkehrung auftreten kann, während sie beim CO_2 noch nicht in Erscheinung tritt.

Welche Erklärungsmöglichkeit auch immer zutreffen mag, bei tiefen Temperaturen, bei denen nur noch eine Normalschwingung und diese nur in ihrem niedrigsten Energiequant angeregt ist, muß der Gang der β_I-Werte verschwinden; dies zeigen die bis zu tiefen Temperaturen ausgedehnten Dispersionsmessungen am N_2O aufs deutlichste.

Dimethyläther.

Beim Dimethyläther, der bei etwas erhöhter Temperatur zerfällt, hätte man ebenfalls einen anormalen Gang erwarten können, jedoch sind beim Dimethyläther bereits so viele verschiedene Normalschwingungen fast voll angeregt, daß der durch diese bewirkte normale Gang einen anormalen Gang der für den Zerfall charakteristischen Schwingung überdeckt. Immerhin deutet die Tatsache, daß der Gang der β_I-Werte beim Dimethyläther mit der größeren Zahl angeregter Normalschwingungen nicht größer ist als der des Ammoniaks mit nur zwei merklich angeregten Schwingungen darauf hin, daß beim Dimethyläther sehr wohl eine Schwingung mit anormalem Gang vorhanden sein kann, die eben dafür verantwortlich ist, daß der Gang der β_I-Werte sich beim Dimethyläther in solch engen Grenzen hält.

---

[1]) Siehe z. B. E. Bartholomé und F. Patat, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 396. [2]) Siehe z. B. Ta-You Wu, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, Peking 1939. S. 145 und 153.

Zusammenfassung.

Es wurde die Druck- bzw. Frequenzabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten in einigen einfachen reinen Gasen experimentell ermittelt und im Sinne der Arbeit VII ausgewertet, d. h. die Relaxationszeiten wurden für die einzelnen Normalschwingungen festgelegt und ein etwas tieferer Einblick in den Mechanismus der Stoßanregung gewonnen als dies bislang möglich war. Qualitativ konnte gezeigt werden, daß die Gänge der β_I-Werte nach tiefen Temperaturen hin verschwinden bzw. die Tendenz zum Verschwinden aufweisen. Nur im Falle des Stickoxyduls zeigte sich eine charakteristische Abweichung im Verhalten des Ganges der Relaxationszeiten von der Norm, die wahrscheinlich mit der Neigung dieses Gases zum thermischen Zerfall zusammenhängt. Eine befriedigende Klärung dieser Anomalie konnte noch nicht gegeben werden, immerhin scheint eine weitere Verfolgung der chemisch-kinetischen Einflüsse in diesem Falle interessant zu sein. Weiterhin erscheint es vielversprechend, die Beobachtungen in der in der Arbeit VII angedeuteten Weise auf Gasmischungen zur Ermittlung des spezifischen Einflusses von Fremdgasen auf die Energieübertragung auf bestimmte Normalschwingungen zu erweitern.

Herrn Prof. Dr. A. Eucken danken wir für sein stetes Interesse und viele Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Luminescenz des Luzigenins. I.

Von

K. Weber.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 41.)

Es wurde die Wirkung von Fremdstoffen, die gewöhnlich chemische Reaktionen hemmen (Inhibitoren) bzw. beschleunigen (positive Katalysatoren), auf die Fluorescenz und Chemiluminescenz des Luzigenins (*N*, *N'*-Dimethyldiacridyliumnitrat) untersucht. Die intensive grüne Fluorescenz des Luzigenins ist in neutralen wässerigen Lösungen zu beobachten, und die Chemiluminescenz tritt in stark alkalischen Lösungen bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd auf. Die Inhibitoren wirken auf beide Luminescenzarten auslöschend. Bei der Chemiluminescenz äußert sich diese Löschung in der Herabsetzung der Anfangshelligkeit und der Lichtsumme oder nur der Anfangshelligkeit. Es ist deshalb zu unterscheiden zwischen einer Wirkung der Inhibitoren auf die angeregten, einer Lichtemission befähigten Moleküle (entsprechend der Löschung der Jodfluorescenz) und einer Wirkung auf die anregende Reaktion. Das KJ wirkt vorwiegend auf die angeregten Moleküle, und in diesem Falle besteht deshalb enger Parallelismus zwischen der Löschung beider Luminescenzarten. KCl wirkt, etwa in der Form eines Elektrolyteffektes, nur auf die anregende Reaktion. Beim KBr und $KCNS$ überlagern sich beide Wirkungen. Werden organische Inhibitoren verwendet, so treten teilweise — wie beim Hydrochinon — außer den Löschwirkungen auch positiv katalytische Einflüsse auf. Reine positive Katalyse ergeben das OsO_4, Pyridin, Piperidin und einwertige gesättigte Alkohole. Diese Stoffe erhöhen sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme. Die katalytische Wirkung der Alkohole steigt linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül.

Einleitung und Versuchsmethoden.

Während die Auslöschung der Fluorescenz verschiedener Verbindungen in Lösungen durch Zusatz von Stoffen, die in der chemischen Kinetik als Hemmungsstoffe (negative Katalysatoren, Inhibitoren) bekannt sind, bisher schon verhältnismäßig eingehend erforscht wurde[1]), fand die analoge Erscheinung bei der Chemiluminescenz, also die Auslöschung der Luminescenz geeigneter Reaktions-

[1]) Vgl. z. B. folgende Monographien: P. W. Danckwortt und J. Eisenbrand, Luminescenzanalyse im filtrierten UV-Licht. 4. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. K. Weber, Inhibitorwirkungen. Stuttgart: Ferd. Enke Verlag 1938. E. Hirschlaff, Fluorescence and phosphorescence. London: Methuen 1938.

gemische im gelösten Zustand, fast kaum Beachtung. Außer einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von E. BAUR[1]) sind in dieser Richtung nur noch einige vereinzelte Beobachtungen zu nennen[2]). Gerade bei den Chemiluminescenzerscheinungen treten aber die beteiligten Stoffe in Zuständen auf, die der Einwirkung der Inhibitoren besonders zugänglich sind, weshalb bei dieser Art der Luminescenz auch sehr ausgeprägte Löschungen zu erwarten sind. Die Einwirkung der Löschsubstanzen kann sich nämlich bei diesen Systemen in zweifacher Richtung geltend machen. Erstens kann die chemische Reaktion die in irgend einer Phase zu angeregten, einer Ausstrahlung von Licht fähigen Gebilden führt, durch die Inhibitoren gehemmt werden. Dadurch entstehen dann die angeregten Moleküle, die Elektronen in höheren Quantenzuständen aufweisen, in kleinerer Anzahl je Zeiteinheit, und die Intensität der Chemiluminescenz erscheint mehr oder weniger vermindert. Zweitens können aber die schon gebildeten angeregten Moleküle vor der Ausstrahlung der auf chemischem Wege bereits erhaltenen Anregungsenergie im Ausstrahlungsvorgang durch die Inhibitoren behindert werden, indem während der Verweilzeit im angeregten Zustand durch die Inhibitoren ein strahlungsloser Übergang in energieärmere Quantenzustände ermöglicht wird. Auch in diesem Falle erscheint die Intensität der Chemiluminescenz, proportional der Anzahl der strahlungslosen Übergänge, vermindert. Wie aus den folgenden Ausführungen ersichtlich ist, sind diese beiden Löschungsarten experimentell realisierbar, wobei der erste Vorgang, die Hemmung der „anregenden" chemischen Reaktion, mit Inhibitorwirkungen bei thermischen Reaktionen vergleichbar ist, während die Behinderung der Lichtausstrahlung der angeregten Moleküle eine mit

---

[1]) E. BAUR (Helv. chim. Acta **23** (1940) 449) hat die Wirkung einer Reihe von Inhibitoren auf die Chemiluminescenz des Luminols erforscht.

[2]) C. N. ZELLNER und G. DOUGHERTY (J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2580) haben festgestellt, daß Hydrochinon und Pyrogallol die Helligkeit der Luminescenz des Luminols herabsetzen. Desgleichen teilen B. TAMAMUSHI und H. AKIYAMA (Z. physik. Chem. (B) **38** (1938) 403) einige Versuche über die Wirkung von Hydrochinon und Chinon auf die Chemiluminescenz des Luminols mit, die anscheinend in das Gebiet der Inhibitorwirkung gehören. Schließlich beobachteten J. PLOTNIKOW und J. KUBAL (Photogr. Korresp. **74** (1938) 97), daß Natriumnaphthionat die Chemiluminescenz des Luminols stark auslöscht. Die Beobachtungen von O. SCHALES (Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 447) über die Wirkung von Schwermetallsalzen auf die Chemiluminescenz des Luminols scheinen jedoch keine einfachen Löschprozesse zu sein, da sie von Niederschlag- bzw. Komplexbildung begleitet sind.

der Fluorescenzlöschung durch Fremdstoffe identische Erscheinung darstellt.

Zur Erforschung der Wirkung von Fremdstoffen auf die Chemiluminescenz wurde in der vorliegenden Arbeit die Reaktion des *N*, *N'*-Dimethyldiacridyliumnitrats (Luzigenin) mit Wasserstoffperoxyd in alkalischen Lösungen herangezogen. Luzigenin weist, außer der Chemiluminescenz, die bei der Reaktion mit H_2O_2 in alkalischen Lösungen auftritt, in neutralen oder sauren Lösungen bei Bestrahlung mit blauem, violettem oder ultraviolettem Licht eine intensive grüne Fluorescenz auf, wobei das Spektrum des Fluorescenzlichtes weitgehend dem Spektrum der Chemiluminescenz gleich ist[1]. Es bietet sich deshalb die Möglichkeit, bei den Lösungen des Luzigenins die Beeinflussung beider Luminescenzarten desselben Stoffes durch dieselben Inhibitoren zu untersuchen und so beide Löschvorgänge zu vergleichen. Bei diesen Versuchen wurden auch verstärkende Wirkungen (positive Katalyse) mancher Stoffe auf die Chemiluminescenz beobachtet und dann gleichfalls näher untersucht.

Das verwendete Luzigenin wurde nach Angaben H. Deckers[2]) aus Acridin dargestellt. Zunächst wird das Jodmethylat des Acridins mit Kalium-Eisen(III)-cyanid in alkalischer Lösung zu *N*-Methylacridon oxydiert, und dieses geht dann bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig in *N*, *N'*-Dimethyldiacriden über. Letzteres ergibt schließlich mit heißer Salpetersäure *N*, *N'*-Dimethyldiacridyliumnitrat (Luzigenin). Die anderen verwendeten Chemikalien waren möglichst reine Kahlbaum-Präparate, außer dem Wasserstoffperoxyd, das aus Merck-Perhydrol durch entsprechende Verdünnung erhalten wurde. — Die Helligkeit der Chemiluminescenz wurde photoelektrisch mit einer Selen-Sperrschichtzelle und dem Multiflexgalvanometer der Firma B. Lange (Berlin) bei objektiver Ablesung gemessen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug $1{\cdot}9 \cdot 10^{-9}$ A pro Skt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem zylindrischen Glasgefäß von 100 cm^3 Inhalt und planem Boden, unter dem die Photozelle befestigt war. Das Zusammenmischen der Reaktionskomponenten erfolgte immer bei intensiver Rührung in 15 Sekunden, dann wurde der Motor des Rührers abgestellt und nach weiteren 5 Sekunden die erste Ablesung am Galvanometer vorgenommen. Dieser erste abgelesene Ausschlag am Galvanometer wurde als proportional der „Anfangshelligkeit" der Chemiluminescenz betrachtet, und die Änderung dieser Helligkeit mit zunehmender Reaktionszeit wurde für verschiedene Konzentrationen des Luzigenins und der zugesetzten Fremdstoffe gemessen. Das Reaktionsvolumen war immer 50 cm^3, die Temperatur $21° \pm 1°$ C. Die Konzentration des Luzigenins betrug bei allen

---

[1]) K. Gleu und W. Petsch, Angew. Chem. **48** (1935) 57. J. G. Eymers und K. L. van Schouwenburg, Enzymologia **1** (1936) 117. [2]) H. Decker und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. **45** (1892) 193. Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909) 1177. Vgl. auch K. Gleu und S. Nitzsche, J. prakt. Chem. **153** (1939) 233.

Versuchen, die nicht die Messung des Einflusses dieser Konzentration auf die Helligkeit der Chemiluminescenz bezweckten, $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Das Wasserstoffperoxyd und die Natronlauge bzw. das Ammoniak waren stets in großem Überschuß vorhanden, und zwar H_2O_2 3% = 0·88 Mol/l, $NaOH$ 4% = 1·0 Mol/l und NH_4OH 5·32 Mol/l. Bei diesen Versuchsbedingungen beträgt die Leuchtdauer der Luminescenz einige Minuten. Die im folgenden angeführten Konzentrationen der Inhibitoren beziehen sich auf das fertige Reaktionsgemisch und sind immer in Mol/Liter ausgedrückt. Als Halbwertkonzentration (Hw.K.) wird jene Inhibitorkonzentration in Mol/Liter bezeichnet, welche die Anfangshelligkeit der zusatzfreien Reaktionsgemische auf die Hälfte herabsetzt. — Die Auslöschung der Fluorescenz des Luzigenins durch Zusatz von Inhibitoren wurde mit Hilfe eines schon früher beschriebenen, gleichfalls photoelektrischen Fluorometers[1]) bei Verwendung des gleichen Multiflexgalvanometers gemessen.

Die Versuchsergebnisse.

Die Helligkeit der Chemiluminescenz ist, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, weitgehend abhängig von der Konzentration des Luzigenins. Die Anfangshelligkeit nimmt fast proportional dieser Konzentration zu; die volle Proportionalität wird aber nicht erreicht, vielmehr werden bei größeren Luzigeninkonzentrationen etwas zu niedere Werte erhalten. Auch die Lichtsumme, also die gesamte ausgestrahlte Lichtenergie vom Beginn der Reaktion bis zum vollständigen Abklingen, verdoppelt sich ungefähr, wenn die Konzentration des Luzigenins verdoppelt wird. Die Lichtsumme ist in der graphischen Darstellung der Abb. 1 — die Abklingungskurven für verschiedene Konzentrationen des Luzigenins darstellt — gegeben durch die Fläche, die von den beiden Koordinatenachsen

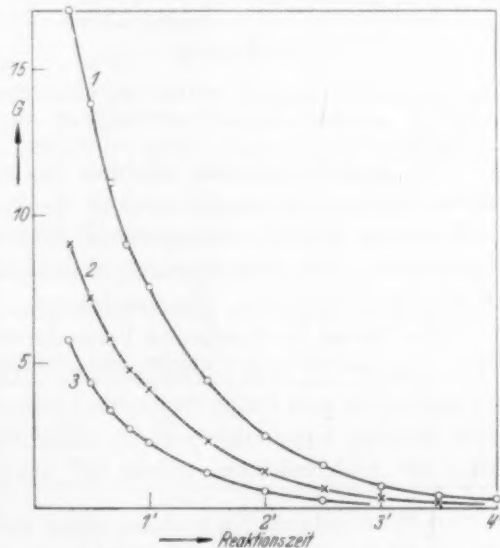


Abb. 1. Einfluß der Konzentration des Luzigenins auf die Helligkeit der Chemiluminescenz. Kurve 1: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Kurve 2: $0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Kurve 3: $0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

[1]) K. Weber, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 69.

Tabelle 1.

t	—	10	20	30	40	70	100	130	160	190	220	280
G	17·0	13·8	11·1	9·0	7·5	4·4	2·5	1·5	0·8	0·4	0·2	0·1
$k \cdot 10^5$	—	906	923	921	888	839	833	857	823	830	849	796

Mittel: $k = 0{\cdot}00860$

und der Abklingungskurve eingeschlossen wird. Der Verlauf der Abklingungskurven wird gut durch die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung wiedergegeben. Dies ist aus den Zahlenwerten der Tabelle 1 ersichtlich, in welcher t die Reaktionszeit, beginnend von der ersten Ablesung in Sekunden, G den der jeweiligen Helligkeit proportionalen Galvanometerausschlag und k die nach der Gleichung $\log G_0/G = kt$ berechnete Konstante bedeuten. Diese Zahlenwerte beziehen sich auf eine Luzigeninkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Für andere Konzentrationen wurden etwas andere Konstanten erhalten, so daß sich eine, allerdings geringfügige Zunahme der Werte für k mit abnehmender Luzigeninkonzentration geltend macht, was aus folgenden Zahlenwerten ersichtlich ist:

Luzigenin in Mol/Liter	k
$1 \cdot 10^{-4}$	0·0086
$0{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$	0·0089
$0{\cdot}25 \cdot 10^{-4}$	0·0104

Es handelt sich hier offenbar um eine bimolekulare Reaktion, deren Konzentrationsabhängigkeit, infolge des großen Überschusses der zweiten Reaktionskomponente, dem Gesetz der ersten Ordnung entspricht[1]). Die Halbwertszeit des Abklingens betrug für alle drei Konzentrationen etwa 110 Sekunden.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden bei Anwesenheit von Natronlauge 1·0 Mol/l durchgeführt. Arbeitet man mit Ammoniak, so ergibt sich eine länger dauernde Luminescenz geringerer Helligkeit. Bei gleicher Konzentration des Ammoniaks und der Natronlauge sind die Lichtsummen, welche die ammoniakalkalischen Lösungen

[1]) Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, daß E. BAUR (loc. cit.) für das Abklingen der Chemiluminescenz des Luminols, auch bei großem Überschuß des H_2O_2 und der Lauge, die Gültigkeit des bimolekularen Geschwindigkeitsgesetzes feststellte, während O. SCHALES (Ber. dtsch. chem. Ges. **72** (1939) 167) gleichfalls für Luminol, aber für andere Konzentrationsverhältnisse, das monomolekulare Abklingungsgesetz bestätigte.

ergeben, bedeutend geringer; erst wenn man die Konzentration des Ammoniaks stark erhöht, erhält man Lichtsummen, die etwa gleich jenen bei Anwesenheit von Natronlauge sind. Aber auch in diesem Falle ist die Luminescenz eine langdauernde mit geringerer Helligkeit. Diese Feststellungen gehen aus dem Verlauf der Kurven der Abb. 2 hervor, die sich auf eine Luzigeninkonzentration von $0{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l beziehen. Auch bei Anwesenheit von Ammoniak wird der monomolekulare Verlauf des Abklingens beibehalten.

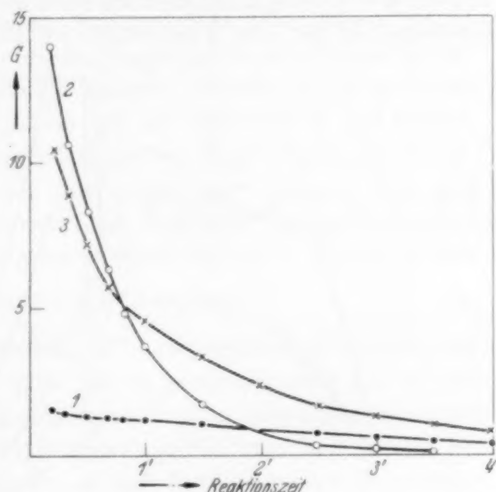


Abb. 2. Einfluß der Laugenkonzentration auf die Helligkeit der Chemiluminescenz. Kurve 1: NH_4OH 2·0 Mol/l, Kurve 2: $NaOH$ 2·0 Mol/l, Kurve 3: NH_4OH 5·3 Mol/l.

Die Wirkung der Halogensalze. Die Halogensalze des Kaliums und desgleichen auch das Kaliumrhodanid wirken durchwegs löschend sowohl auf die Fluorescenz als auch auf die Chemiluminescenz des Luzigenins. Im Falle der Fluorescenz gehorchen die Löschungen den bekannten Gesetzmäßigkeiten solcher Erscheinungen. Mit zunehmender Konzentration des löschenden Halogenions nimmt die Fluorescenzhelligkeit ($\mathfrak{F}$) nach einem einfachen Exponentialgesetz ab. Die löschende Wirkung der Ionen steigt in der

Tabelle 2. Luzigeninkonzentration: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Inhibitor-konzentration Mol/l	$\mathfrak{F}$			
	KCl	KBr	$KCNS$	KJ
0·001	76·6	70·0	68·0	66·3
0·002	60·5	53·8	52·0	49·0
0·003	50·0	43·2	40·0	37·2
0·005	36·0	27·0	23·3	22·5
0·010	21·5			
Hw. K.	0·0030	0,0023	0·0021	0·0019
E_h	1·40	1·08	0·77	0·62

Reihenfolge $Cl^- < Br^- < CNS^- < J^-$ an (vgl. die Tabelle 2), und schließlich stehen die Logarithmen der Hw.K. in einer linearen Beziehung zu den Normalredoxpotentialen (E_h) der löschenden Ionen (Abb. 3, Kurve 1). Bei der Löschung der Chemiluminescenz ergaben sich kompliziertere Verhältnisse. Die Wirkung des KJ besteht in einer Herabminderung sowohl der Anfangshelligkeit als auch der Lichtsumme, wie aus der Kurvenschar der Abb. 4 ersichtlich ist. Die Zahlenwerte der Tabelle 3

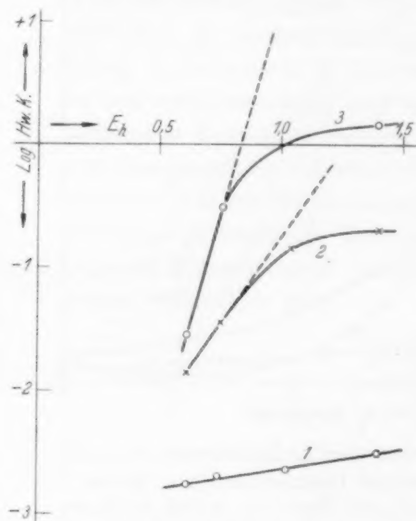


Abb. 3.

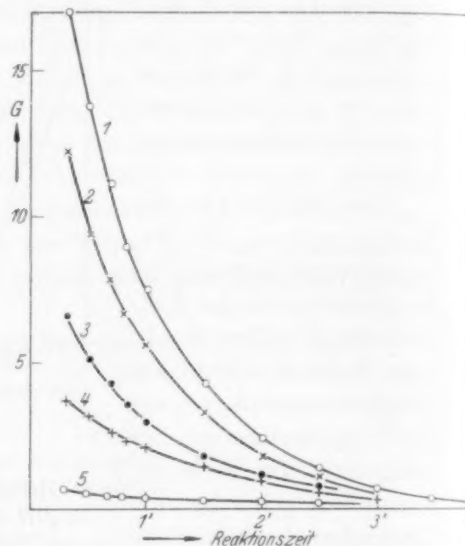


Abb. 4.

Abb. 3. Abhängigkeit der Löschung vom Redoxpotential des Inhibitors. Kurve 1: Fluorescenz, Kurve 2 und 3: Chemiluminescenz bei Anwesenheit von NH_4OH und $NaOH$.

Abb. 4. Löschung der Chemiluminescenz durch KJ. Kurve 1: ohne KJ, Kurve 2: 0·01 Mol/l, Kurve 3: 0·05 Mol/l, Kurve 4: 0·1 Mol/l, Kurve 5: 0·5 Mol/l.

Tabelle 3.

KJ Mol/l	G	G in %	β
—	17·0	100	—
0·01	12·2	71·8	39·2
0·05	6·6	38·8	31·5
0·10	3·8	22·4	34·6
0·50	0·7	4·1	(46·6)
Mittel:	$\beta = 35·1$:	$1/\beta = 0·0285$;	Hw.K. = 0·027.

zeigen weiterhin, daß die Abnahme der Anfangshelligkeiten mit zunehmender Konzentration der Jodionen, nach der für die Fluorescenzlöschung vielfach für gültig befundenen Beziehung $\frac{G_c}{G_0} = \frac{1}{1 + \beta [KJ]}$ erfolgt. G_0 bedeutet hier die Anfangshelligkeit der Reaktionsgemische ohne Jodidzusatz, G_c die Anfangshelligkeit bei der Jodidkonzentration c und β die Löschkonstante. Der reziproke Wert dieser Löschkonstante soll der, durch graphische Interpolation erhaltenen, Hw.K. gleich sein, was auch tatsächlich zutrifft (Tabelle 3). Die Untersuchung der Wirkung des Jodions auf die Fluorescenz und Chemiluminescenz führt also zu prinzipiell denselben Ergebnissen. Die Hw.K. bei der Fluorescenzlöschung ist zwar rund 14 mal kleiner, dies wird aber plausibel, wenn man berücksichtigt, daß in alkalischen Lösungen der Elementarvorgang der Fluorescenzlöschung durch Halogenionen, die Reaktion:



$$F^* + X^- HOH = FH + X + OH^- \quad (1)$$

(F^* = angeregtes Farbstoffmolekül, X^- = Halogenion) mit geringerer Wahrscheinlichkeit vor sich geht als in neutralen oder gar sauren Lösungen. Auch in neutralen Lösungen können sich nämlich in der Nähe der negativ geladenen hydratisierten Halogenionen positiv geladene Wasserstoffionen anhäufen, so daß dann eigentlich die energetisch günstigere Reaktion:



$$F^* + X^- HOH + H^+ = FH + X + H_2O \quad (2)$$

stattfindet[1]), was eine kleinere Hw.K. zur Folge hat. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Auslöschung der Chemilumineszenz des Luzigenins durch KJ in einer Wirkung der Jodionen auf die schon angeregten Moleküle des Luzigenins bzw. auf die angeregten Moleküle oder auch Radikale eines aus dem Luzigenin durch die Reaktion mit H_2O_2 entstandenen Stoffes gemäß der obigen Reaktion (1) besteht. Die anregende Reaktion wird dabei nicht oder wenigstens nicht wesentlich beeinflußt, vielmehr bleibt der enge Parallelismus zwischen der Fluorescenzlöschung und der Löschung der Chemiluminescenz gewahrt.

Wenn wir aber nun die Wirkung der Chlorionen auf die Chemiluminescenz betrachten, so ergibt sich aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 5, daß das Kaliumchlorid die Anfangshelligkeit wohl herabsetzt, die Lichtsumme dabei jedoch un-

[1]) Vgl. K. Weber, loc. cit.

verändert läßt. Im wesentlichsten besteht die Wirkung des Chlorids darin, daß es die kurz dauernde intensive Chemiluminescenz in eine längere mit geringerer Anfangshelligkeit verwandelt. Diese Erscheinung kann nicht mit einer Wirkung auf die angeregten Moleküle erklärt werden, wohl aber mit einer Hemmungswirkung auf die anregende Reaktion. Anscheinend handelt es sich dabei um eine Reaktionshemmung durch Elektrolytwirkung (Salzeffekt), die erst bei größerer Konzentration des *KCl* sicher wahrnehmbar wird.

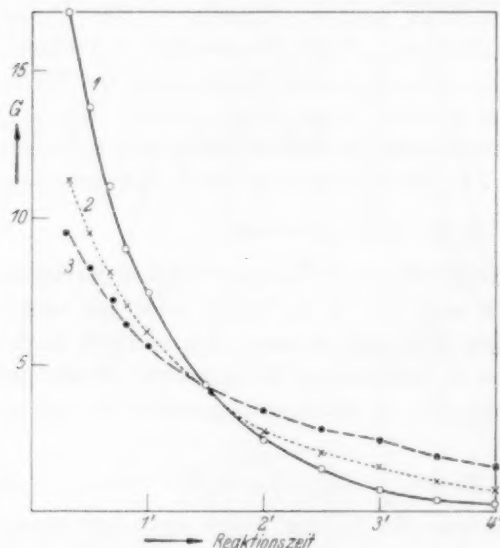


Abb. 5. Löschung der Chemiluminescenz durch *KCl*. Kurve 1: ohne *KCl*, Kurve 2: 0·4 Mol/l, Kurve 3: 1·0 Mol/l.

Das Kaliumrhodanid und Kaliumbromid nehmen bezüglich ihrer Wirksamkeit auf die Chemiluminescenz eine Zwischenstellung gegenüber den schon besprochenen Halogensalzen ein. Rhodanide und Bromide wirken anscheinend sowohl auf die angeregten Moleküle als auch auf die anregende Reaktion, da sie die Anfangshelligkeit und die Lichtsumme um verschiedene Beträge herabmindern. Es ergeben sich Abklingungskurven, die sich, wie beim *KCl*, überschneiden, die Lichtsummen sind aber bei Anwesenheit der Inhibitoren kleiner. Beim Rhodanid ist die Wirkung auf die angeregten Moleküle größer (fast gleiche Herabsetzung der Anfangshelligkeit und der Lichtsumme), es verhält sich also ähnlicher dem *KJ*. Das Bromid wirkt mehr auf die anregende Reaktion (größere Herabminderung der Anfangshelligkeit als der Lichtsumme) und nähert sich in dieser Beziehung dem *KCl*. Außerdem treten bei Verwendung des *KBr* und *KCNS* in größeren Konzentrationen und in stark alkalischen Lösungen störende Nebenprozesse auf, da sich eine zunehmende katalytische Zersetzung des H_2O_2 bemerkbar macht, die neben der Luminescenz-

reaktion vor sich geht und eine starke Erwärmung des Reaktionsgemisches zur Folge hat. Diese Erwärmung beeinflußt aber wieder vorwiegend das Abklingen der Luminescenzreaktion, weshalb die eigentliche Wirkung besonders des Bromids auf die Luminescenz in Lösungen mit $NaOH$ nicht mit Sicherheit vollständig erforscht werden konnte. Dies ist nicht der Fall bei den schwächer basischen Lösungen mit Ammoniak. Hier macht sich keine direkte Zersetzung des H_2O_2 geltend, wohl auch deshalb, weil die notwendigen Konzentrationen der Inhibitoren kleiner sind, was wieder mit der geringeren Alkalität der Lösung zusammenhängt.

Die experimentell ermittelten Werte der Hw.K. für alle Halogensalze sind in der Tabelle 4 verzeichnet, und die Beziehung der Logarithmen dieser Werte zu den Normalpotentialen der Inhibitoren

Tabelle 4.

Lösungen mit:	KJ	$KCNS$	KBr	KCl
	Hw. K.			
NH_4OH	0·014	0·036	0·118	0·200
$NaOH$	0·027	0·315	—	1·450

zeigen die Kurven 2 und 3 der Abb. 3. Aus dem Verlauf dieser Kurven geht hervor, daß bei der Chemiluminescenz die Werte für die Logarithmen der Hw.K. beim Übergang zu Inhibitoren mit positiverem Redoxpotential viel rascher abnehmen als bei der Fluorescenz. Auch die annähernd linearen Teile der Kurven, die der Wirkung des Jodids und Rhodanids entsprechen, sind viel steiler als die Gerade, die sich auf die Fluorescenzlöschung bezieht (Kurve 1). Diese Erscheinung ist eine Folge der Alkalität der Lösungen bei den Versuchen über die Chemiluminescenz, denn die steilste Kurve 3 entspricht ja auch der größten Konzentration an OH-Ionen. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich auch bei der Löschung der Fluorescenz des Fluoresceins in sauren bzw. alkalischen Lösungen. Die Acidität oder Alkalität der Lösungen beeinflußt nicht nur die Werte der Hw.K. der einzelnen Halogenionen, sie verändert vielmehr auch den Unterschied der Wirksamkeiten beim Übergang von einem Halogenion zum andern. Daß aber im Falle der Chemiluminescenz die Hw.K.-Werte für KBr und KJ größer sind als dem linearen Verlauf — der in der Abb. 3 gestrichelt angedeutet ist — entspricht, kann eben durch das Vorhandensein der schon

erwähnten Hemmung der anregenden Reaktion durch eine Elektrolytwirkung erklärt werden, die sich der Löschwirkung nach der Reaktion (1) überlagert. — Zusammenfassend kann man wohl für die Löschung der Chemiluminescenz durch Halogenionen feststellen, daß das KJ die angeregten Moleküle nach der Gleichung (1) desaktiviert, das KCl die anregende Reaktion — etwa in Form eines Salzeffektes — hemmt, während das KBr und $KCNS$ beide diese Wirkungen, teilweise in vermindertem Ausmaß, auszuüben vermögen.

Außer den Halogensalzen vermögen auch andere anorganische Salze die Chemiluminescenz des Luzigenins auszulöschen; so namentlich das Natriumnitrat. Auf die Fluorescenz des Luzigenins wirkt dieses Salz auch auslöschend, aber in bedeutend geringerem Maße als auf die Chemiluminescenz. So setzt z. B. ein $NaNO_3$-Zusatz von 2·0 Mol/l die Fluorescenzhelligkeit von 100 auf 71·2 herab, die Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz aber auf 50. Da außerdem die Abklingungskurven auch in diesem Falle prinzipiell so verlaufen wie bei Zusatz von KCl, ist anzunehmen, daß das $NaNO_3$ sowohl auf die angeregten Moleküle als auch auf die anregende Reaktion wirkt. Weiterhin geht aus den Zahlenwerten der Tabelle 5 hervor, daß die Löschung der Chemiluminescenz durch $NaNO_3$ nicht dem einfachen Exponentialgesetz, sondern der Beziehung: $\log G_0/G_c = k'\sqrt{c}$ (c = Konzentration des $NaNO_3$) gehorcht, was besonders für das Vorhandensein einer Elektrolytwirkung spricht.

Tabelle 5.

$NaNO_3$ Mol/l	G	G in %	k nach $\log \frac{G_0}{G_c} = kc$ berechnet	k' nach $\log \frac{G_0}{G_c} = k'\sqrt{c}$ berechnet
—	17·0	100	—	—
0·5	11·6	68·2	0·332	0·234
1·0	9·1	53·2	0·270	0·270
2·0	8·5	50·0	0·150	0·213

Die Wirkung organischer Verbindungen. Von den organischen Verbindungen wurde die löschende Wirkung einiger Phenole auf die Fluorescenz und Chemiluminescenz des Luzigenins untersucht. Bei der Löschung der Fluorescenz zeigen auch diese Stoffe das übliche Verhalten; ihre Wirkung auf die Chemiluminescenz scheint aber gleichzeitig in mehreren Richtungen vor sich zu gehen, so daß teilweise

recht merkwürdige Abklingungskurven erhalten werden und auch die Abhängigkeit der Anfangshelligkeit von der Inhibitorkonzentration meist nicht den einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Am kompliziertesten liegen die Verhältnisse bei der Wirkung des Hydrochinons, das — je nach der angewandten Konzentration — einerseits die Chemiluminescenzreaktion positiv katalytisch beschleunigt, andererseits aber auch löschend zu wirken vermag. Die mit verschiedenen Konzentrationen dieses Stoffes erhaltenen Abklingungskurven zeigt die Abb. 6. Es ist ersichtlich, daß bei kleiner Hydrochinonkonzentration (Kurve 2) die Anfangshelligkeit vergrößert wird, bei gleichzeitigem rascherem Abklingen. Bei großer Konzentration des Inhibitors (Kurve 5) ist sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme klein. Bei mittleren Konzentrationen (Kurven 3 und 4) findet bei kleinerer Anfangshelligkeit zunächst eine Abnahme, dann aber eine sehr rasche Zunahme und schließlich wieder ein steiles Abklingen der Helligkeit der Luminescenz statt. Dieser sehr merkwürdige Verlauf der Abklingungskurven wird scheinbar durch mindestens zwei gleichzeitig nebeneinander verlaufende Vorgänge bedingt; und zwar erstens durch die katalytische Beschleunigung der anregenden Reaktion, die durch die reduzierende Wirkung des Hydrochinons verursacht wird, und zweitens durch die Löschung durch Desaktivierung der angeregten Moleküle. Möglicherweise überlagert sich diesen Prozessen noch eine oxydative Veränderung des Hydrochinons durch das H_2O_2, wobei dann die verschiedenen Geschwindigkeiten dieser Einzelvorgänge

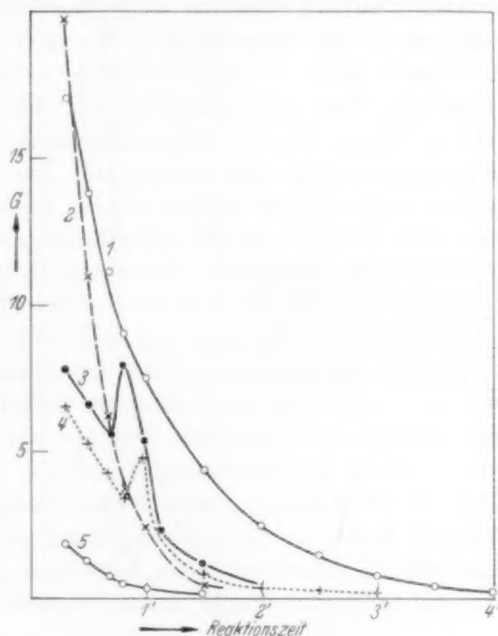


Abb. 6. Löschung der Chemiluminescenz durch Hydrochinon. Kurve 1: ohne Hydrochinon, Kurve 2: 0·010 Mol/l, Kurve 3: 0·014 Mol/l, Kurve 4: 0·02 Mol/l, Kurve 5: 0·05 Mol/l.

schließlich zu dem eigenartigen zeitlichen Verlauf der Helligkeit der Chemiluminescenz führen[1]).

Bei den Versuchen über die Wirkung des Brenzcatechins, Resorcins, Phenols, Metols und des Benzochinons auf die Chemiluminescenz wurde nur eine Abnahme sowohl der Anfangshelligkeit als auch der Lichtsumme mit zunehmender Konzentration der Inhibitoren beobachtet. Dennoch scheinen auch diese Verbindungen nicht nur desaktivierend auf die angeregten Moleküle zu wirken, sondern sie beeinflussen auch — wohl vorwiegend hemmend — die anregende Reaktion. Dies geht zunächst aus der Tatsache hervor, daß die Hw.K.-Werte für die Fluorescenzlöschung und die Löschung der Chemiluminescenz sehr verschieden sind (Tabelle 6). Alle drei isomeren Dioxybenzole wirken auf die Fluorescenz vollkommen gleich, bei ihrer Wirkung auf die Chemiluminescenz ergaben sich aber große Unterschiede. Desgleichen besteht auch bei den anderen Inhibitoren zwischen den Hw.K.-Werten für die Fluorescenz und die Chemiluminescenz kein Parallelismus. Weiterhin bestehen auch Unterschiede bezüglich der Gesetzmäßigkeit der Abnahme der Fluorescenzhelligkeit bzw. der Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz mit zunehmender Inhibitorkonzentration. Bei der Fluorescenzlöschung ist wieder das einfache Exponentialgesetz erfüllt, während bei der Löschung der Chemiluminescenz nach diesem Gesetz nicht einmal annähernd gleiche Werte für die Löschkonstante erhalten wurden, einerlei, ob die volle Konzentration des Inhibitors oder ihre Quadratwurzel in Rechnung gesetzt wurde. Diese Tatsachen sprechen deutlich für die

Tabelle 6.

Inhibitor	Fluorescenz	Chemiluminescenz
	Hw. K.	
Hydrochinon	0·0089	0·0130
Resorcin	0·0089	0·0183
Brenzcatechin	0·0089	0·0042
Phenol	0·0103	0·0215
Metol	0·0230	0·0168
Benzochinon	0·0100[2])	0·0009

[1]) Ähnliche Abklingungskurven hat auch E. Baur (loc. cit.) bei der Wirkung oxydierbarer organischer Inhibitoren auf die Chemiluminescenz des Luminols beobachtet. [2]) Bei der Löschung der Fluorescenz durch Chinon wäre noch die innere Filterwirkung dieser Verbindung — die das ultraviolette Licht stark absorbiert — zu berücksichtigen. Dieser Zahlenwert wäre dann noch etwas höher.

Annahme, daß die organischen Inhibitoren in schwer quantitativ erfaßbarer Weise auch auf die anregende Reaktion hemmend bzw. auch beschleunigend zu wirken vermögen. Dabei wirken starke Reduktionsmittel (Hydrochinon) beschleunigend und starke Oxydationsmittel (Benzochinon) hemmend auf diese Reaktion.

Positiv-katalytische Wirkungen. Die Chemiluminescenz des Luzigenins kann durch Zusatz geeigneter Fremdstoffe nicht nur gelöscht, sondern auch positiv katalytisch beeinflußt werden, wobei sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme vergrößert wird. Während also die negative Katalyse strahlungslose Übergänge der angeregten Moleküle ermöglicht oder die Geschwindigkeit der Reaktion, die diese Moleküle bildet, herabsetzt, verhindert die positive Katalyse strahlungslose Übergänge, oder sie wirkt reaktionslenkend, indem sie Teilreaktionen fördert, die gerade zu den angeregten, der Lichtemission befähigten Molekülen führen. In diesem Sinne wirkt in hervorragender Weise das Osmiumtetroxyd und von den organischen Verbindungen das Pyridin, Piperidin und die einwertigen Alkohole der Fettreihe. Das Osmiumtetroxyd wirkt schon in sehr kleinen Konzentrationen stark erhöhend auf die Anfangshelligkeit und Lichtsumme der Chemiluminescenz[1]).

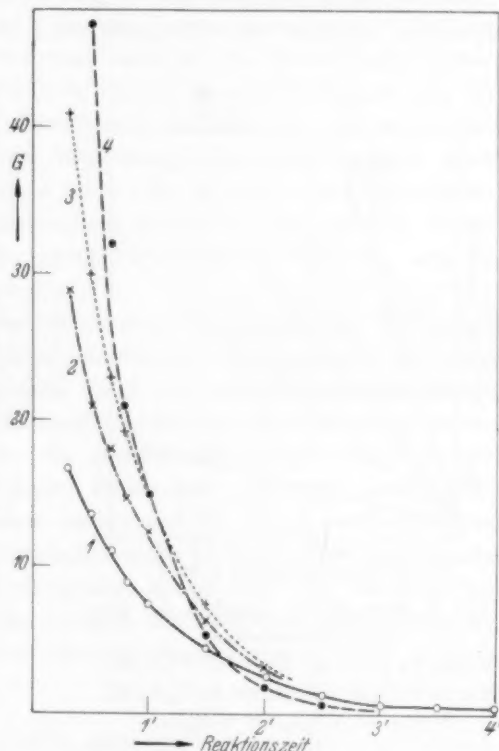


Abb. 7. Wirkung des Pyridins auf die Chemiluminescenz. Kurve 1: ohne Pyridin, Kurve 2: 0·125 Mol/l, Kurve 3: 0·25 Mol/l, Kurve 4: 0·5 Mol/l.

[1]) Vgl. auch K. Gleu und W. Petsch, loc. cit.

So wird z. B. die Anfangshelligkeit bei einem Zusatz von $1 \cdot 10^{-9}$ Mol/l OsO_4 um 23·5% erhöht, bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-9}$ Mol/l OsO_4 aber um 41·2%. Die Wirkung ist annähernd proportional der Konzentration des Katalysators; ihre genaue Untersuchung stößt auf Schwierigkeiten, da Lösungen des stark flüchtigen OsO_4 in so kleinen Konzentrationen nicht mit Sicherheit genau hergestellt werden konnten. Arbeitet man mit größeren Konzentrationen, so findet ein

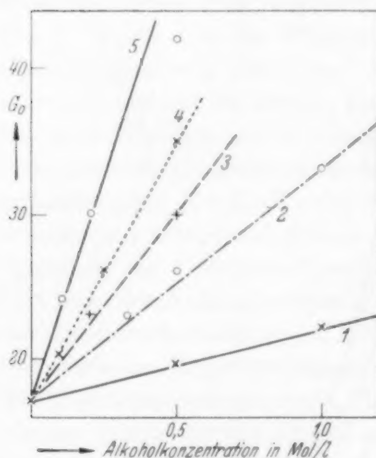


Abb. 8. Wirkung der Alkohole auf die Chemiluminescenz.
Kurve 1: CH_3OH, Kurve 2: C_2H_5OH, Kurve 3: C_3H_7OH, Kurve 4: C_4H_9OH, Kurve 5: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$.

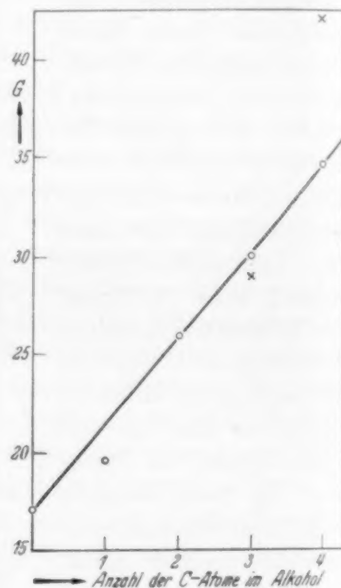


Abb. 9. ○ normale Alkohole, × Isoalkohole.

sehr intensives weißliches Aufleuchten der Lösungen statt, das schon in einigen Sekunden abgeklungen und vollkommen erloschen ist.

Die Wirkung des Pyridins auf die Chemiluminescenz ist aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 7 ersichtlich. Es wird sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme stark erhöht; allerdings äußert sich diese Wirkung aber erst bei Anwendung viel größerer Konzentrationen als beim OsO_4. Prinzipiell gleich, aber quantitativ schwächer, wirkt auch das Piperidin. Mit zunehmender Konzentration dieser Stoffe steigt die Anfangshelligkeit linear an, und die Konzentrationen, die diese Helligkeit auf ihren doppelten Wert er-

höhen, betragen für Pyridin 0·165 Mol/l = 1·32 Volum-% und für Piperidin 0·350 Mol/l = 3·50 Volum-%.

Bei der Untersuchung der positiv-katalytischen Wirkung der Alkohole auf die Chemiluminescenz ergab sich gleichfalls eine lineare Beziehung der Anfangshelligkeit zur Konzentration des zugesetzten Alkohols (vgl. die Abb. 8). Es zeigte sich aber auch, daß die katalytische Wirksamkeit beim Aufstieg in der homologen Reihe des Methylalkohols zunimmt, und zwar linear mit der Anzahl der *C*-Atome im Molekül des Alkohols (Abb. 9). Geringere Abweichungen von dieser Beziehung ergab der Methylalkohol, der sich aber als erstes Glied der Reihe ja auch in anderer Beziehung abweichend verhält. Auch die Isoverbindungen gehorchen mehr oder weniger nicht der linearen Beziehung, was jedoch verständlich erscheint. Der tertiäre Butylalkohol ergab hingegen die gleiche katalytische Wirkung wie der ihm isomere normale Alkohol.

Versucht man die beobachteten positiv-katalytischen Wirkungen zu erklären, so wäre vielleicht naheliegend, anzunehmen, daß diese Wirkung mit der Oxydierbarkeit der Katalysatoren zusammenhängt. Dagegen spricht jedoch die festgestellte Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit der Alkohole, da gerade die leichter oxydierbaren niederen Glieder der homologen Reihe eine geringere katalytische Wirkung aufweisen. Außerdem katalysiert der durch einfache Mittel nicht oxydierbare tertiäre Butylalkohol die Chemiluminescenzreaktion gleichfalls sehr gut. — Andererseits lassen sich die katalytischen Wirkungen auch nicht als ein Einfluß des Mediums (Lösungsmittels) erklären, weil die Konzentrationen der Katalysatoren dafür wohl zu gering sind.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe eines Stipendiums der van 't Hoff-Stiftung in Amsterdam durchgeführt, wofür ich auch hier bestens danken möchte. — Herrn Prof. Dr. Plotnikow danke ich für die Unterstützung der Arbeit mit Mitteln des Instituts.

Zagreb (Kroatien), Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Fakultät der Universität.

Zur Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion bei Kettenreaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen[1].

Von

G. V. Schulz.

(Eingegangen am 30. 4. 41.)

Der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion ist in strengem Sinne nur auf Stufenreaktionen anwendbar, bei denen die Teilreaktionen in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Bei Kettenreaktionen trifft letzteres nicht zu, und daher ist bei diesen die Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion nicht sinnvoll. Statt dessen tritt bei Kettenreaktionen das Problem auf, welcher Teilprozeß bei einem Eingriff in das Reaktionsgeschehen jeweils unmittelbar beeinflußt wird. Besteht ein bestimmter Teilprozeß einer Kettenreaktion (z. B. der Primärakt) aus mehreren Reaktionsschritten, so kann man nach dem für diesen Teilprozeß geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt fragen. Die Verhältnisse werden am Beispiel der Polymerisationsreaktionen erläutert.

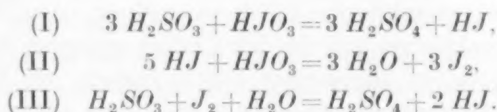
Seit bekannt wurde, daß die Polymerisationsvorgänge Kettenreaktionen sind, trat die Frage auf, welcher Teilvorgang für die Gesamtgeschwindigkeit dieser Reaktionen bestimmend ist. Die Forscher, die sich zuerst mit dieser Frage genauer beschäftigten, bezeichneten als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion den Primärakt, also die Teilreaktion, bei der sich aktivierte Moleküle bilden, von denen dann die Reaktionsketten ausgehen[2]). Maßgebend für diese Formulierung war der Befund, daß bei Eingriffen in den Reaktionsmechanismus, die zu einer Veränderung der Bruttogeschwindigkeit führten, vielfach der Primärakt unmittelbar, die anderen Teilreaktionen jedoch nur mittelbar beeinflußt wurden. Neuerdings wird von einigen Autoren die Auffassung vertreten, daß nicht der Primärakt, sondern der Wachstumsprozeß geschwindigkeitsbestimmend sei[3]).

Im folgenden wird gezeigt, daß der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf Kettenreaktionen nicht ohne weiteres an-

[1]) Über die Kinetik der Kettenpolymerisation X; IX. Mitteilung: G.V. Schulz, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265. [2]) H. Staudinger und W. Frost, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2351. G. V. Schulz, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 379. G. V. Schulz und E. Husemann, Angew. Chem. **50** (1937) 767. [3]) R. G. W. Norrish und E. F. Brookman, Proc. Roy. Soc. London (A) **171** (1939) 147. J. Löbering, Kolloid-Beih. **50** (1939) 235.

gewandt werden kann. Er ist für Stufenreaktionen geprägt worden, bei denen ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den einzelnen Teilreaktionen besteht. Bei Kettenreaktionen ist das jedoch nicht der Fall, und daher verliert der Begriff seine unmittelbare Anwendbarkeit[1]).

Als Beispiel für eine Stufenreaktion mit stöchiometrischem Verhältnis der Teilvorgänge sei die LANDOLTsche Zeitreaktion angeführt, die nach den Arbeiten von EGGERT[2]) und SKRABAL[3]) in folgende Teilreaktionen zerfällt:



$$\text{(I)} \quad 3\, H_2SO_3 + HJO_3 = 3\, H_2SO_4 + HJ,$$

$$\text{(II)} \quad 5\, HJ + HJO_3 = 3\, H_2O + 3\, J_2,$$

$$\text{(III)} \quad H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\, HJ.$$

Hierbei hat der Teilvorgang (I) die niedrigste Geschwindigkeitskonstante und wird daher zur geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion. Dieses ist jedoch nur deshalb der Fall, weil der Umsatz von Reaktion (II) in stöchiometrischer Weise von der Menge des durch die Reaktion (I) gebildeten Jodwasserstoffes abhängt. Durch die Geschwindigkeit, mit der von der Reaktion (II) Jod geliefert wird, ist dann die Geschwindigkeit der Reaktion (III) festgelegt. Wegen der BODENSTEINschen Stationaritätsbedingung[4]) und dem stöchiometrischen Umsetzungsverhältnis der drei Teilreaktionen sind deren Geschwindigkeiten einander gleich, bzw. diese verhalten sich wie die stöchiometrischen Verhältniszahlen, mit denen die verschiedenen Stoffe in die Teilreaktionen eingehen. Es ist deshalb auch nicht korrekt, zu sagen, die langsamste Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit (wie es vielfach geschieht), sondern geschwindigkeitsbestimmend ist die Teilreaktion mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante.

Bei Kettenreaktionen liegt im allgemeinen kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Teilreaktionen vor. Die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} hängt von der Geschwindigkeit des Primäraktes v_A und der Kettenlänge ν ab, denn es ist

$$v_{Br} = v_A \cdot \nu. \qquad (1)$$

[1]) Vgl. auch J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. (B) **28** (1935) 303.
[2]) J. EGGERT, Z. Elektrochem. **23** (1917) 8. [3]) A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **28** (1922) 224. [4]) Von neueren Arbeiten hierüber vgl. M. BODENSTEIN, Congr. Intern. d. Chim. Pura y Aplicada. 1934. Bd. II, S. 256. J. A. CHRISTIANSEN, loc. cit. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. **42** (1936) 228.

Die Kettenlänge ν wieder ist durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der eigentlichen Kettenreaktion v_B (bzw. des zu ihr gehörenden Reaktionszyklus) und der kettenabbrechenden Reaktion v_C bestimmt:

$$\nu = v_B / v_C. \quad (2)$$

Je nach dem speziellen Reaktionsmechanismus sind nun die drei Teilreaktionen v_A, v_B und v_C voneinander ganz unabhängig, oder durch mehr oder weniger komplizierte Beziehungen miteinander verbunden, so daß ein gleitendes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen ihnen besteht. Infolgedessen ist der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf Kettenreaktionen nicht anwendbar. Am Beispiel der Polymerisationsreaktionen soll das jetzt näher erläutert werden.

Zur Demonstration allgemeiner Eigenschaften von Kettenreaktionen sind die Polymerisationsvorgänge besonders geeignet, weil für die Aufklärung ihres Reaktionsmechanismus besonders einfache Methoden ausgearbeitet worden sind, und weil diese Reaktionen, wenn sie im kondensierten Zustand vorgenommen werden, vielfach ohne Komplikationen homogen verlaufen. Für die Polymerisation des Styrols konnte gezeigt werden, daß die reaktionskinetische Kettenlänge gleich dem mittleren Polymerisationsgrad der entstehenden Makromoleküle $\overline{P}$ ist[1]), also

$$\nu = \overline{P}. \quad (3)$$

Aus der gemessenen Bruttogeschwindigkeit und dem durch Molekulargewichtsbestimmung erhältlichen Polymerisationsgrad kann man daher sehr einfach die Geschwindigkeit des Primäraktes berechnen, denn es ist wegen (1) und (3)

$$v_A = v_{Br} / \overline{P}. \quad (4)$$

An einigen Beispielen soll nun zunächst gezeigt werden, daß kein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Brutto- und Primärreaktion besteht.

Polymerisiert man Styrol bei variierter Konzentration, so verändern sich v_A, v_{Br} und $\overline{P}$ in der Weise, wie Tabelle 1 angibt[2]). Man sieht, daß bei einer Erhöhung der Konzentration um etwa das 12fache die Bruttogeschwindigkeit auf das 217fache, die Geschwindigkeit des Primäraktes dagegen nur auf das 72fache erhöht wird. Das Geschwindigkeitsverhältnis v_{Br}/v_A, das nach (4) gleich dem Polymerisationsgrad ist, erhöht sich demnach auf das 3·2fache.

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265. [2]) Sämtliche Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Mol/Liter · sec angegeben.

Tabelle 1. Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol bei variierter Konzentration (Lösungsmittel: Benzol; Temperatur: 132° C)[1].

Konzentration	$v_{Br} \cdot 10^6$	$\overline{P}$	$v_A \cdot 10^8$
0·504	0·79	455	0·175
1·008	3·75	685	0·55
2·52	27·3	1090	2·50
6·05	195	1450	13·45

Etwas anders liegt der Fall bei Erhöhung der Temperatur, wie Tabelle 2 zeigt. Eine Temperaturerhöhung um 50° beschleunigt die Bruttoreaktion auf das 36fache, dagegen den Primärakt auf das 72·5fache. Das Verhältnis v_{Br}/v_A verändert sich also bei der in diesem Fall vorliegenden Beschleunigung der Gesamtreaktion um den Faktor 0·48, wie man an der Verkleinerung des Polymerisationsgrades erkennt.

Tabelle 2. Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol bei verschiedenen Temperaturen (Anfangsgeschwindigkeit)[2].

Temp. in °C	$v_{Br} \cdot 10^7$	$\overline{P}$	$v_A \cdot 10^9$
79·5	0·197	2520	0·078
100·5	0·93	1920	0·485
113·5	2·12	1660	1·36
131·5	7·1	1260	5·64

Als drittes Beispiel sei die Beschleunigung der Polymerisation des Styrols durch Benzoylperoxyd angeführt (Tabelle 3). Bei Erhöhung der Peroxydkonzentration auf etwa das 30fache wird der Primärakt recht genau im gleichen Verhältnis beschleunigt, dagegen die Bruttogeschwindigkeit nur auf das 5·7fache. Infolgedessen sinkt die Geschwindigkeitsverhältnis v_{Br}/v_A auf etwa den 5. Teil.

Tabelle 3. Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol bei verschiedenen Peroxydkonzentrationen (Temperatur: 50° C)[3].

Peroxydkonz. Mol/Liter	$v_{Br} \cdot 10^6$	$\overline{P}$	$v_A \cdot 10^9$
0·0083	9·25	2015	4·6
0·0165	13·45	1420	9·45
0·0413	21·7	974	22·2
0·083	29·2	687	42·5
0·165	46·8	517	90·5
0·248	52·8	387	137

[1]) G. V. Schulz, A. Dinglinger und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 385. [2]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187. [3]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.

Regt man die Polymerisation des Styrols durch freie Radikale an, so treten ganz ähnliche Verhältnisse auf wie bei der Beschleunigung durch Benzoylperoxyd[1]). Eigenartige Beziehungen findet man jedoch, wenn man in Methacrylsäuremethylester freie Radikale entwickelt, wie Tabelle 4 zeigt. Hier wird der Primärakt in dem untersuchten Bereich auf das 26fache beschleunigt, dagegen verändert die Bruttoreaktion ihre Geschwindigkeit fast gar nicht. Das liegt daran, daß die Radikale etwa im gleichen Verhältnis, wie sie Ketten starten, auch solche abbrechen. Der Polymerisationsgrad und damit das Geschwindigkeitsverhältnis v_{Br}/v_A sinkt daher auf etwa $^1/_{20}$. In dem Konzentrationsbereich der radikalliefernden Substanz von 10 bis $40 \cdot 10^{-4}$ tritt sogar der eigenartige Fall ein, daß der Primärakt beschleunigt wird, dagegen die Bruttogeschwindigkeit um etwa 20% zurückgeht.

Tabelle 4. Polymerisationsgeschwindigkeit von Methacrylsäuremethylester bei verschiedenen Zusätzen von Tetraphenylbernsteinsäuredinitril (Temperatur: 132·5°)[1])[2])).

Konz. des Dinitrils $\cdot 10^4$	$v_{Br} \cdot 10^4$	$\overline{P}$	$v_A \cdot 10^7$
0·	4·25	6250	0·68
2·15	5·2	4150	1·01
4·0	6·4	3200	2·0
6·0	7·95	1540	5·15
10·4	8·35	1220	6·85
20·0	7·8	760	10·3
40·0	6·8	388	17·5

Diese Beispiele zeigen mit aller Deutlichkeit, daß kein festes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen den Teilreaktionen besteht, sondern daß dieses in weitem Umfang von den Reaktionsbedingungen abhängt. Man kann in manchen Fällen die Teilreaktionen, z. B. den Primärakt und den Kettenabbruch, ganz unabhängig voneinander beeinflussen (vgl. Tabelle 4), in anderen Fällen wieder hängen die Teilreaktionen auf Grund des Reaktionsmechanismus voneinander ab, jedoch nicht in stöchiometrischer Weise. Bei Beschleunigung der Polymerisation durch Peroxyde wird z. B. direkt nur der Primärakt,

[1]) G. V. Schulz, Z. Elektrochem. **47** (1941) 265. Die Radikale wurden in der Weise erzeugt, daß der flüssigen monomeren Substanz Tetraphenylbernsteinsäuredinitril zugesetzt wurde, das ähnlich dem Hexaphenyläthan reversibel in zwei freie Radikale zerfällt. [2]) Die angegebenen Zahlen sind auf denselben Maßstab wie in den Tabellen 1 bis 3 umgerechnet.

indirekt jedoch auch der Abbruch beschleunigt, da die in Reaktion befindlichen Ketten sich gegenseitig abbrechen. Durch Anwendung der BODENSTEINschen Stationaritätsbedingung ließen sich diese Verhältnisse ohne Schwierigkeiten analysieren, so daß der Reaktionsmechanismus klar aufgezeigt werden konnte[1]).

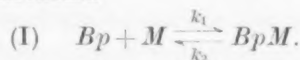
Von einer geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion in demselben Sinne wie bei den Stufenreaktionen kann man aus diesen Gründen in exakter Weise nicht sprechen. Wohl aber ist die Frage von Bedeutung, welches die Teilreaktion ist, die bei einem bestimmten Eingriff in das Reaktionsgeschehen unmittelbar beschleunigt wird. Diese Reaktion ist offenbar diejenige, über die man bei dem betreffenden Eingriff die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges beeinflußt. Es sollte aber vermieden werden, diese Teilreaktion als geschwindigkeitsbestimmend zu bezeichnen, da dieser Ausdruck bereits in anderer Weise festgelegt ist.

Die Frage der unmittelbar beeinflußten Teilreaktion läßt sich meistens ohne grundsätzliche Schwierigkeiten beantworten. So konnte gezeigt werden, daß bei der Polymerisation Peroxyde nur den Primärakt beeinflussen, und daß dann das Wachstum und der Kettenabbruch automatisch von den durch das Peroxyd angeregten „aktiven Zentren" aus weitergeht[2]). Freie Radikale dagegen beeinflussen außer dem Primärakt auch den Kettenabbruch. Bei Veränderung der Konzentration des Monomeren werden sämtliche Teilreaktionen entsprechend ihrer Reaktionsordnung beeinflußt, während eine Temperaturerhöhung alle Teilreaktionen entsprechend ihren Aktivierungsenergien beschleunigt. Nimmt man die Polymerisation unter dem Einfluß von Alkalimetallen vor, so beschleunigen diese nach ZIEGLER[3]) den Wachstumsvorgang. Inhibitoren setzen die Bruttogeschwindigkeit herab, indem sie den Kettenabbruch beschleunigen[4]). So ist hier eine große Mannigfaltigkeit möglicher Einwirkungen gegeben, die sich nach den für Kettenreaktionen üblichen Methoden (mit den oben charakterisierten Erleichterungen für Polymerisationsreaktionen) in allen Einzelheiten erforschen lassen.

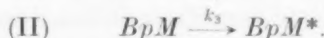
Eine klare Abgrenzung der bei Kettenreaktionen angewandten Begriffe ist auch deshalb wichtig, weil die Teilreaktionen oft ihrerseits aus mehreren Reaktionsstufen zusammengesetzt sind, von denen dann eine, falls ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen ihnen besteht, als die geschwindigkeitsbestimmende angesprochen werden kann.

[1]) Vgl. die Arbeiten, aus denen die Tabellen entnommen sind. [2]) G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. [3]) K. ZIEGLER und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **511** (1934) 13, 45. [4]) K. K. JEU und H. N. ALYEA, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 575. BREITENBACH, SPRINGER und HOREISHY, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 1438. G. G. FOORD, J. chem. Soc. London **1940**, 48.

Beispielsweise geht beim Styrol die Beschleunigung des Primäraktes durch Benzoylperoxyd in der Weise vor sich, daß in einem vorgelagerten Gleichgewicht zunächst eine Zwischenverbindung entsteht, die dann durch Umlagerung in das aktive Primärprodukt übergeht, von dem die Reaktionskette ausgeht[1]). Bezeichnen wir durch Bp das Benzoylperoxyd, mit M das Monomere, mit BpM die Zwischenverbindung und mit BpM^* das aktive Primärprodukt, so kommen wir zu folgendem Reaktionsschema



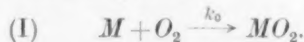
$$\text{(I)} \quad Bp + M \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} BpM.$$



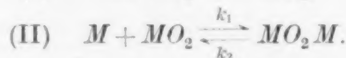
$$\text{(II)} \quad BpM \xrightarrow{k_3} BpM^*.$$

In diesem Fall besteht zwischen den Reaktionen (I) und (II) ein festes stöchiometrisches Verhältnis, da jedes nach (II) reagierende BpM-Molekül durch Reaktion (I) gebildet wird. Die Frage nach dem für den Primärvorgang geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ist also sinnvoll. Die Versuche ergeben, daß von den drei Geschwindigkeitskonstanten k_3 die kleinste ist, so daß der Vorgang (II) hier in eindeutiger Weise die für den Primärakt geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist. Beim Vinylacetat ist, wie später Cuthbertson, Gee und Rideal[2]) zeigten, k_1 im Verhältnis zu k_3 kleiner, so daß die Geschwindigkeit des Primäraktes von den Reaktionen (I) und (II) etwa gleich stark abhängt[3]). Beim Methacrylsäureester wieder gilt der gleiche Reaktionsmechanismus wie beim Styrol[4]).

Komplizierter ist die Polymerisation des Methacrylsäureesters unter der Einwirkung von Luftsauerstoff[4]). In diesem Fall bildet sich zunächst aus dem Monomeren M und dem Sauerstoff ein Peroxyd, und dieses reagiert dann mit einem weiteren Monomeren in der gleichen Weise wie das Benzoylperoxyd, so daß man den Primärakt in drei Stufen zu zerlegen hat:



$$\text{(I)} \quad M + O_2 \xrightarrow{k_0} MO_2.$$



$$\text{(II)} \quad M + MO_2 \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} MO_2M.$$



$$\text{(III)} \quad MO_2M \xrightarrow{k_3} MO_2M^*.$$

---

[1]) G. V. Schulz und E. Husemann, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. [2]) A. C. Cuthbertson, G. Gee und E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc. London (A) 170 (1939) 300. [3]) Dieser Reaktionsmechanismus ist nach Kamenskaja und Medwedew noch zu modifizieren (Acta physikochim. URSS. **13** (1940) 565. [4]) Unveröffentlichte Versuche des Verfassers mit F. Blaschke.

Bei tiefen Temperaturen ist k_0 klein, und daher bestimmt der Vorgang (I) die Geschwindigkeit des Primäraktes. Bei höheren Temperaturen wird (I) stärker beschleunigt als (III), so daß dann der letztere Vorgang zum geschwindigkeitsbestimmenden wird.

Die oben charakterisierten Verhältnisse, besonders das Fehlen einer stöchiometrischen Abhängigkeit der Teilreaktionen voneinander, ist zwar bei Kettenreaktionen durch die Arbeiten von Bodenstein, Hinshelwood und Semenoff seit langem bekannt, jedoch wurden in letzter Zeit besonders bei Polymerisationsreaktionen die Konsequenzen hieraus nicht immer ganz klar gezogen, so daß typische Scheinprobleme auftraten. Infolgedessen möchte ich vorschlagen, daß der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf den Gesamtvorgang von Kettenreaktionen grundsätzlich nicht angewandt wird. Wichtig ist dagegen der Begriff der unter bestimmten Bedingungen unmittelbar beeinflußten Teilreaktion. Für den Fall, daß ein Teilvorgang (z. B. der Primärakt) aus mehreren Reaktionsstufen besteht, zwischen denen stöchiometrische Verhältnisse herrschen, kann man in exakter Weise nach der für den Teilvorgang geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe fragen.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Über kristallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren.

3. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten.

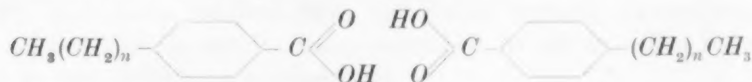
Von

Conrad Weygand, Rudolf Gabler und **Joachim Hoffmann**[1]).

(Eingegangen am 8. 6. 41.)

Die einfachste kristallin-flüssig auftretende Substanz wird in der *n*-Nonadien-(2,4)-säure aufgefunden. Die aus dieser Erkenntnis zu ziehenden grundsätzlichen Folgerungen werden diskutiert.

Der Molekülbau kristallin-flüssig (kr.fl.) auftretender Substanzen konnte in neuerer Zeit fortlaufend vereinfacht werden. Ausgehend von der lange bekannten trans-*p*-Methoxyzimtsäure war man über die *p*-*n*-Alkoxybenzoesäuren in den *p*-*n*-Alkylbenzoesäuren[2]) bereits zu einem bemerkenswert einfachen Typus gelangt. Bisher war jedoch, mit Ausnahme der Cholesterinderivate und der Alkali- bzw. *Tl*-1-salze von aliphatischen Monocarbonsäuren keine Substanz kr.fl. angetroffen worden, die nicht aromatische bzw. heterocyclische, benzoide Bauelemente enthalten hätte. Es war zu entscheiden, ob die Anwesenheit aromatischer oder überhaupt benzoider Ringsysteme für das Auftreten kristalliner Flüssigkeiten im Rahmen der vorwiegend bekannten Typen des Molekülbaues unerläßlich sei, oder ob, wie wir vermuteten, dem *p*-substituierten Benzolring z. B. in den Doppelmolekülen[3]) der *p*-*n*-Alkylbenzoesäuren



lediglich die Rolle einer Versteifung zukäme, die durch andere Bauelemente von ähnlicher Wirkung ersetzbar wäre.

---

[1]) Leipziger Diplomarbeit 1941. [2]) C. Weygand und R. Gabler, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 270. [3]) Wie Herr W. Kast (Halle) kürzlich festgestellt hat, faßte D. Vorländer schon im Jahre 1926 die kr.fl. Carbonsäuren als Doppelmoleküle auf, was aus einer nicht gedruckten Dissertation von Fils hervorgeht. Er hat das offenbar für so selbstverständlich gehalten, daß er später nicht darauf zurückgekommen ist. M. G. Bennett und B. Jones (J. chem. Soc. London **1939**, 420) haben dann zuerst in der Zeitschriftenliteratur von dieser Schreibweise Gebrauch gemacht.

Ob in einer homologen Reihe von sonst geeignetem Molekülbautypus die kr.fl. Natur realisiert werden kann, hängt wesentlich von der Schmelztemperatur der kristallin-festen Formen ab. So ist die *p*-*n*-Propylbenzoesäure nicht kr.fl. zu erhalten, weil ihr Schmelzpunkt offenbar zu hoch liegt und die Substanz wegen ihrer großen Kristallisationsbereitschaft nicht bis in das — virtuelle — kr.fl. Gebiet unterkühlt werden kann. Bereits das nächsthöhere Glied der Reihe, die *p*-*n*-Butylbenzoesäure aber ist kr.fl., weil ihr Schmelzpunkt aus mehrfach diskutierten Gründen[1]) tief genug liegt.

Wir wählten als „Versteifung" an Stelle des Benzolkernes die Gruppe $-CH=CH-CH=CH-$, welche in der schon bekannten[2]) Oktadien(2,4)-säure (I) noch keine kr.fl. Eigenschaften hervorruft. Sie entspricht formelmäßig weitgehend der *n*-Propylbenzoesäure (II), die ebensowenig kr.fl. auftritt. Das nächsthöhere Homologe, die bisher unbekannte *n*-Nonadien(2,4)-säure oder *ε*-*n*-Propylsorbinsäure (III)


(I) $CH_3CH_2CH_2CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$


(II) $CH_3CH_2CH_2C_6H_4COOH$


(III) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH:CH \cdot CH:CH \cdot COOH$

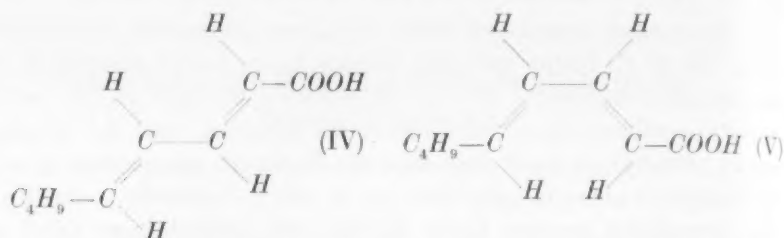
aber schmilzt bei 23° zu einer kristallinen Flüssigkeit auf, die alle Eigentümlichkeiten der schlierigen *Pl*-Formen (nematisch) aufweist und einen Klärpunkt von 49° besitzt. Die kr.fl. Schmelze läßt sich bis gegen 10°, in kleinen Tröpfchen noch weiter, unterkühlen, ohne daß dabei *Bz*-Formationen (smektisch) aufträten, was mit dem Verhalten der *p*-*n*-Alkylbenzoesäuren (siehe oben) wieder übereinstimmt.

Die Synthese der *n*-Nonadien(2,4)-säure geht vom *n*-Butylacrolein $C_4H_9 \cdot CH:CH \cdot CHO$ aus. Dieses wurde mit Malonsäure kondensiert und das Kondensationsprodukt durch Decarboxylierung in die Nonadiensäure übergeführt. Über die experimentellen Einzelheiten wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Der Gang der Synthese sollte nach vorliegenden Analogien zum trans-trans-Isomeren (IV) führen, was durch die festgestellte kr.fl. Natur der Substanz bestätigt wird. Eine andere mögliche Stabilitätslage (V) entspricht noch genauer dem Modell der Propylbenzoesäure, es liegt aber kein Anhalt dafür vor.

---

[1]) C. Weygand und R. Gabler, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 148.

[2]) R. Kuhn und M. Hoffer, Ber. dtsch. chem. Ges. **65** (1932) 170.



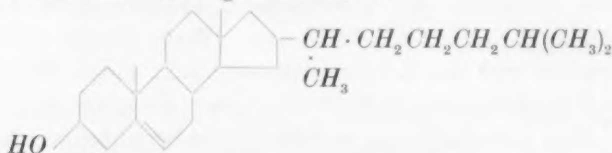
Die Erkenntnis der kr.fl. Natur einfacher, ungesättigter aliphatischer Monocarbonsäuren hat für die Theorie der kristallinen Flüssigkeiten in mehrfacher Hinsicht Bedeutung.

1. Das Baugesetz der kr.fl. Substanzen von D. VORLÄNDER ist erneut und an einem hervorragend einfachen Modell bestätigt.

2. Die merkwürdige Sonderstellung der quantitativ weit überragenden Gruppe kr.fl. Substanzen mit aromatischen bzw. benzoiden Bauelementen ist aufgehoben. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß „Dien-Analoge" zahlreicher aromatischer, kr.fl. bekannter Substanzen zu erhalten sind, wenn geeignete Darstellungsmethoden für sie gefunden werden können.

3. Die kr.fl. Natur der Seifen, also der Alkali- oder Thalliumsalze von gesättigten, aliphatischen Monocarbonsäuren ist aller Wahrscheinlichkeit nach so zu deuten, daß von den starken Dipolkräften der Carboxylatgruppen Induktionswirkungen auf die benachbarten Kettenglieder ausgehen, die zu einer Versteifung führen.

4. Die kr.fl. Natur der Cholesterinderivate verliert ebenfalls ihre bisherige Sonderstellung. Das kondensierte alicyclische Ringsystem bedingt wieder die nötige Versteifung, ohne die Schmelztemperaturen allzu hoch ansteigen zu lassen:



Die hier verzweigte, aliphatische Seitenkette entspricht als Flügelgruppe der n-Butylgruppe in der n-Butylbenzoesäure oder in der n-Nonadiensäure. Die meisten kr.fl. auftretenden Cholesterinderivate sind an der Hydroxylgruppe verestert, sie enthalten also das auch sonst günstige Sauerstoffatom als Kettenglied der linken Flügelgruppe. Alle bisher bekannten kr.fl. auftretenden Substanzen lassen sich auf das gleiche Urbild eines starren Stäbchens zurückführen.

Durch die Untersuchungen von C. WEYGAND und R. GABLER ist deutlich geworden, daß die Realisierung der kr.fl. Natur in erster Linie eine Frage der Konkurrenz von Kristallisationsbereitschaft und Bereitschaft zur *Pl*- oder *Bz*-Ordnung darstellt. Die bisher bekannten Kumulene und Polyene sind deshalb nicht kr.fl. zu erhalten, weil bei ihnen die Kristallisationsbereitschaft überwiegt. Auch Sorbinsäure, das Anfangsglied der Reihe, von der gehandelt wird, schmilzt zu hoch und kristallisiert zu leicht, als daß man sie kr.fl. erhalten könnte. Die Verlängerung der Kette durch Paraffinreste, also im Sinne von VORLÄNDER durch Flügelgruppen, hat in erster Linie den Effekt, daß die Schmelztemperaturen herabgedrückt werden. Mit der Kettenverlängerung fallen gewöhnlich, aus kürzlich dargelegten Gründen[1]), auch die Klärpunkte ab. Im Falle der Sorbinsäurehomologen ist aber ein Ansteigen zu erwarten, weil die Konvergenztemperatur der Klärpunkte hier von unten her erreicht werden muß. In der Tat besitzt die *n*-Undekadien(2,4)-säure oder *ε*-*n*-Amylsorbinsäure $C_6H_{13} \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ einen *Pl*-Klärpunkt von 58° und einen Schmelzpunkt von 32°.

Die Sorbinsäurehomologen enthalten als Doppelmoleküle noch ein Ringsystem, die Doppelcarboxylgruppe. Es ist kaum zweifelhaft, daß auch dieses Bauelement sich durch eine „Diengruppe" ersetzen läßt. Die einfachsten kr.fl. Substanzen wären dann nichts anderes als aliphatische Polyene mit niederer Schmelztemperatur, etwa vom Typus



$$CH_3(CH_2)_n(CH : CH)_6(CH_2)_nCH_3.$$

Es fragt sich nur, ob ihre Schmelztemperaturen nicht doch zu hoch liegen werden.

Jedenfalls aber sind nun Modelle für eingehende Untersuchungen vorhanden, bei denen zahlreiche bisher in Kauf zu nehmende Komplikationen fortfallen, und die es ermöglichen sollten, neben der morphologischen jetzt auch die energetische Seite des Problems weiter zu klären, als es bisher möglich war.

Der eine von uns (GABLER) steht zur Zeit im Felde; die experimentelle Durchführung dieses Teiles unseres Arbeitsprogramms durfte jedoch nicht länger aufgeschoben werden. Wir bitten die Fachgenossen, uns das Gebiet weiter zu überlassen.

[1]) Vgl. S. 125, Anm. 1; vgl. auch C. WEYGAND, Nova Acta Leopoldina, N. F., Band 9.

Leipzig, Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität.

Messungen über die van der Waalssche Adsorption von Gasen (H_2, D_2, CH_4, N_2 und Ne) an Nickelplättchen.

Von

A. van Itterbeek und **J. Borghs.**

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 5. 41.)

Messungen wurden ausgeführt über die van der Waalssche Adsorption von H_2, D_2, CH_4, N_2 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes und von Ne, H_2 und D_2 bei denen des flüssigen Wasserstoffes an Nickelplättchen.

Die Potentialtheorie von Polanyi konnte mit Hilfe dieser Messungen geprüft werden. Man findet eine gute Übereinstimmung mit dieser Theorie für N_2, Ne und CH_4. Wenn man die Potentialenergie von N_2 gegenüber die Adsorptionsoberfläche wiedergibt durch $q_{N_2}(v)$ und durch $q_{Ne}(v)$ die Adsorptionsenergie für Ne (v ist das sogenannte „Adsorptionsvolumen"), so findet man, daß: $q_{N_2}/q_{Ne} = \sqrt{a_{N_2}/a_{Ne}}$. a_{Ne}, a_{N_2} stellen die übereinstimmenden van der Waalsschen Konstanten dar. Weiter konnten wir auch noch zeigen, daß die Polanyische Gleichung

$$Q = q + q_f$$

stimmt. Q bedeutet die aus den Isothermen berechnete Adsorptionswärme, q die Polanyische Potentialenergie und q_f die Verflüssigungsenergie.

Für H_2 und D_2 findet man bei jeder Temperatur im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes eine andere Potentialkurve, wobei das Potential von Wasserstoff größer ist als das von Deuterium, was sicherlich dem Einfluß der Nullpunktsenergie zuzuschreiben ist.

Andererseits stellt man fest, daß $q^{(0)}_{D_2}/q^{(0)}_{H_2} \approx 1$. Dies ist auch der Fall für die früheren Messungen von W. van Dingenen und A. van Itterbeek[1]), und ebenso für die Messungen von A. van Itterbeek und W. Vereycken[2]) an H_2O und D_2O an Glasplättchen bei Zimmertemperaturen. Für diese beiden Gase findet man aber keine temperaturunabhängige Potentialfunktion.

Unsere experimentellen Ergebnisse konnten aber auch analytisch dargestellt werden, gemäß der Mehrschichtentheorie (wir sind also auch der Ansicht, daß sich mehrere Adsorptionsschichten bilden) von Brunauer, Emmett und Teller[3]) mit Hilfe folgender Gleichung:

$$X = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)\, p/p_0]}.$$

Darin bedeutet v_m das adsorbierte Volumen, das einer gesättigten monomolekularen Schicht entspricht, und daher in direkter Beziehung zu der makroskopischen Oberfläche der adsorbierenden Nickelplättchen steht.

Wir haben festgestellt, daß in unserem Fall die mikroskopische Oberfläche ungefähr fünfmal größer ist als die makroskopische Oberfläche.

1) W. van Dingenen und A. van Itterbeek, Physica **6** (1939) 49.

2) A. van Itterbeek und W. Vereycken, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 131.

3) Brunauer, Emmett und Teller, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 309.

§ 1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit unseren früheren systematischen Untersuchungen über die VAN DER WAALSsche Adsorption von Gasen bei niedrigen Temperaturen berichten wir jetzt über eine Reihe von Adsorptionsmessungen an Nickelplättchen bei Temperaturen des flüssigen Sauerstoffes und Wasserstoffes. 1939 haben wir gleichartige Adsorptionsmessungen publiziert an Kupferplättchen[1]). Aus diesen Messungen wurde abgeleitet, daß die POLANYIsche Potentialtheorie im Einklang steht mit den experimentellen Ergebnissen. Wenn wir durch $q_A(v)$ die Adsorptionspotentialfunktion ($v = X/\delta$, X das adsorbierte Volumen und δ die Flüssigkeitsdichte) darstellen für ein bestimmtes Gas A und durch $q_B(v)$, die entsprechende Funktion für ein Gas B, so haben wir zeigen können, daß $q_A(v)/q_B(v) = \sqrt{a_A/a_B}$, wobei a_A und a_B die korrespondierenden VAN DER WAALSschen Konstanten bedeuten.

Ebenso haben wir aus unseren jetzigen Messungen schließen können, daß die POLANYIsche Theorie im Einklang steht mit den experimentellen Ergebnissen für Gase wie N_2, Ne, CH_4, H_2O und D_2O.

Für H_2 und D_2 haben wir folgende Erscheinungen beobachtet. Während für die gewohnten Gase die Potentialfunktion $q(v)$ unabhängig ist von der Temperatur, scheint dieses nicht der Fall zu sein für Wasserstoff und Deuterium im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes. Man findet bei jeder Temperatur eine andere Potentialfunktion. Im Zusammenhang damit haben wir die früheren Messungen von VAN DINGENEN und VAN ITTERBEEK[2]) über den Adsorptionsunterschied zwischen Wasserstoff und Deuterium, welche an Holzkohle im selben Temperaturgebiet ausgeführt wurden, aufs neue umgerechnet. Wir können dabei dieselbe Erscheinung feststellen wie für die Adsorption an Nickelplättchen. Wir sind der Ansicht, daß vielleicht diese Erscheinung mit dem Auftreten von diskreten Energiezuständen der Wasserstoff- und Deuteriummolekeln im Potentialfeld des adsorbierenden Körpers gebracht werden muß.

In gewissen Fällen, z. B. Wasserstoff und Deuterium, wo man erwarten kann, daß die Nullpunktsenergie im Adsorptionsvorgang bei sehr niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen kann, ist es interessant, die POLANYIsche Potentialfunktion zu benutzen. Andererseits

[1]) J. BORGHS und A. VAN ITTERBEEK, Physica **7** (1940) 17.

[2]) W. VAN DINGENEN und A. VAN ITTERBEEK, Physica **6** (1939) 49.

kann man auch, wie einer von uns zusammen mit W. Vereycken[1]) vor kurzem gezeigt hat, die van der Waalssche Adsorption mit Hilfe der Mehrschichtentheorie von Brunauer, Emmett und Teller[2]) beschreiben.

Mit Hilfe dieser Theorie kann man die mittlere Adsorptionsenergie berechnen. Andererseits ist es auch möglich, Andeutungen über den Oberflächenzustand des adsorbierenden Materials zu bekommen. Man kann nämlich die Größe der mikroskopischen Oberfläche annähernd bestimmen, was vielleicht in der praktischen Katalysemessung bei chemischen Reaktionen ein gewisses Interesse haben möchte.

Wir vermochten unsere jetzigen Messungen mit Hilfe der Gleichung von Brunauer, Emmett und Teller zu beschreiben.

Für den Unterschied zwischen der Adsorption von Wasserstoff und Deuterium haben wir feststellen können, daß die Adsorption von Deuterium ungefähr 10% größer ist als die von Wasserstoff im Temperaturgebiet von flüssigem und festem Stickstoff und etwa 15% im Temperaturgebiet von flüssigem Wasserstoff. Eine Erklärung dafür würde man in erster Stelle suchen können in dem Unterschied zwischen den Nullpunktsenergien. Wenn man aber die erhaltenen Adsorptionspotentiale extrapoliert bis $v = 0$ (Besetzung Null), so findet man, daß $q^{(0)}_{H_2}/q^{(0)}_{D_2} \approx 1$ ist. Das ist auch der Fall für die Messungen von van Dingenen und van Itterbeek an Holzkohle.

Dieses Resultat kann man überraschend nennen, denn man würde in erster Linie einen Wert erwarten, der dem Verhältnis der Nullpunktsenergien gleicht.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen haben wir die Messungen von van Itterbeek und Vereycken[1]) über H_2O und D_2O an Glasplättchen mit Hilfe der Potentialtheorie neu berechnet. Dabei haben wir ebenso gefunden, daß:

$$q^{(0)}_{H_2O}/q^{(0)}_{D_2O} = 1{\cdot}06.$$

§ 2. Die Meßapparatur und die Meßmethode.

Die Meßmethode ist dieselbe wie bei unseren früheren Messungen an Kupferplättchen[3]), die in der Mitteilung von van Itterbeek und Vereycken[1]) beschrieben ist.

---

[1]) A. van Itterbeek und W. Vereycken, Z. physik. Chem. (B) **48** (1941) 131.
[2]) S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 309.
[3]) Siehe Physica **7** (1940) 17.

Die Nickelplättchen wurden folgendermaßen hergestellt. Reines Nickelblech von Merck (0·5 mm dick) wurde bis auf eine Dicke von etwa 0·02 mm ausgewalzt. Diese Plättchen wurden in kleine Stückchen von etwa 1 mm² zerschnitten und diese in ein Gefäß aus Pyrexglas eingefüllt. Die makroskopische Adsorptionsoberfläche, welche vonvornherein bestimmt wurde, entspricht ungefähr 19·244 dm².

Ehe die Adsorptionsmessungen angefangen wurden, wurde das Nickel folgender Weise bearbeitet. Nach einer 48stündigen Reduktion mit Wasserstoff bei ungefähr 350° C wurde es ebenso lange mit Hilfe einer Diffusionspumpe abgepumpt (Enddruck kleiner als 10^{-5} mm). Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Man konnte danach feststellen, daß die Messungen reproduzierbar waren. Die untersuchten Gase wurden sorgfältig vorbereitet und gereinigt durch mehrfache Verflüssigung und Destillation.

§ 3. Die Messungen.

I.

a) Messungen an Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind graphisch dargestellt in Abb. 1 (S. 132).

Man sieht, daß die Adsorption von Deuterium etwa 10% größer ist als die von Wasserstoff. Dies entspricht auch den früheren Messungen von van Dingenen und van Itterbeek an Holzkohle. Man kann dabei noch folgendes bemerken. Bei Zimmertemperaturen, wo aktive Adsorption stattfindet, ist die Adsorption von Wasserstoff größer als diejenige von Deuterium. Für die van der Waalssche Adsorption findet also das Umgekehrte statt.

Es ist uns nicht gelungen die gefundenen Adsorptionsisothermen von Wasserstoff und Deuterium analytisch darzustellen. Vielleicht ist die Ursache dafür die, daß man es bei diesen Temperaturen noch teilweise mit aktiver Adsorption zu tun hat. Wie auch bei unseren früheren Messungen an Kupferplättchen findet man hier, daß die Adsorption und Desorption nicht völlig übereinstimmen. Wir stellen die überraschende Erscheinung fest, daß mehr Gas von den Plättchen abgegeben wurde als adsorbiert war. Diese Erscheinung ist folgenderweise zu erklären. Während der Reduktionsoperation hat es eine

aktivierte Adsorption von Wasserstoff gegeben[1]), und es scheint nun, daß diese aktiv adsorbierten Wasserstoffmolekeln bei niedrigen Temperaturen frei gelassen werden.

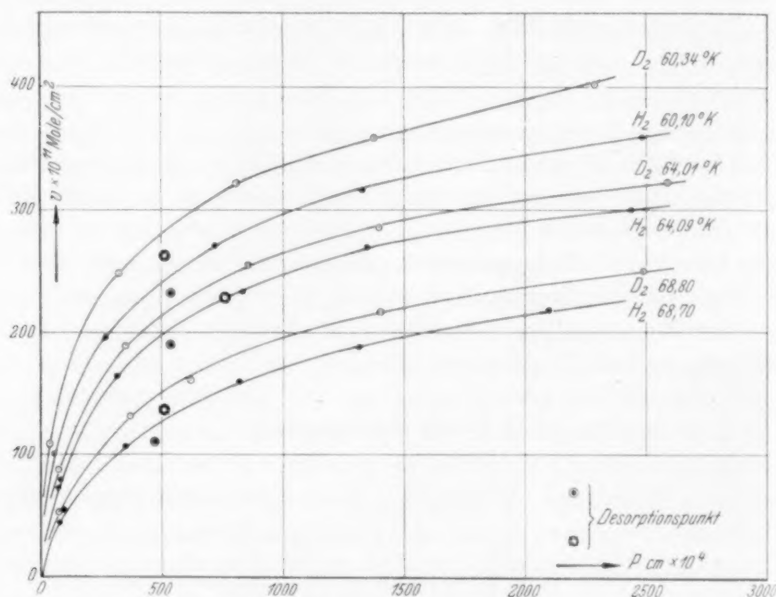


Abb. 1. Messungen an Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff.

b) Die Messungen über Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs

sind graphisch dargestellt in Abb. 2.

Man sieht, daß die Adsorption von Deuterium etwa 15% größer ist als die von Wasserstoff. Auch hier stimmen natürlich Adsorption und Desorption nicht überein.

Wie man aus der Diskussion dieser Messungen sehen wird, können wir diese Messungen erklären mit der Mehrschichtentheorie von Brunauer, Emmett und Teller. Weiter haben wir auch die Polanyische Theorie mit diesen Messungen in Zusammenhang gebracht.

[1]) Siehe eine demnächst erscheinende Arbeit von van Itterbeek und van Dingenen in Physica.

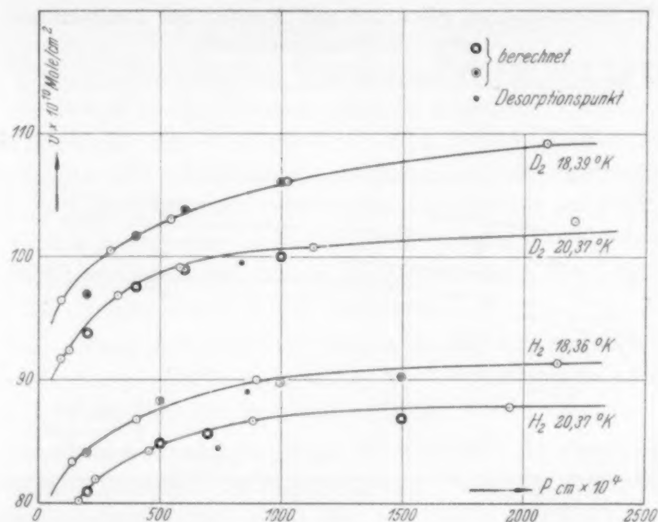


Abb. 2. Messungen an Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen von flüssigem Wasserstoff.

II. Messungen an *Ne* beim Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs.

Diese Messungen sind graphisch dargestellt in Abb. 3.

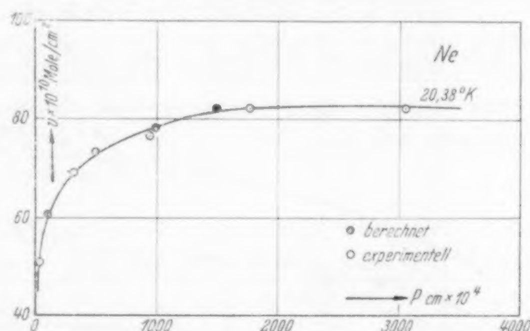


Abb. 3. Messungen an *Ne* bei 20·38° K.

Wenn man mit Hilfe der makroskopischen Oberfläche die Anzahl der Adsorptionsschichten berechnet, findet man für Neon ungefähr 5. Für Wasserstoff und Deuterium ungefähr 6. Für unsere Messungen an Kupferplättchen haben wir eine viele größere Anzahl Schichten gefunden (etwa 14 für Neon). Die Adsorption an Kupfer für die gleiche makroskopische Oberfläche ist also größer als für Nickel.

III. Messungen an Stickstoff und Methan bei Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs.

Die Messungen an Stickstoff sind graphisch dargestellt in Abb. 4.

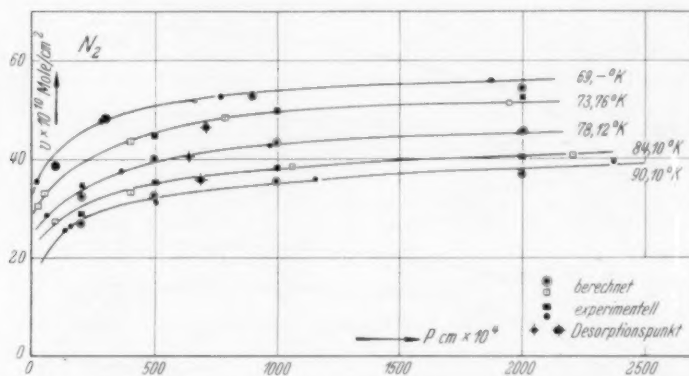


Abb. 4. Messungen an Stickstoff zwischen 90° K und 69° K.

Diese Messungen konnten auch mit der Theorie von Brunauer, Emmett und Teller erklärt werden und ebenfalls mit der Polanyischen Potentialtheorie. Dasselbe gilt auch für die

Messungen an Methan (siehe Abb. 5).

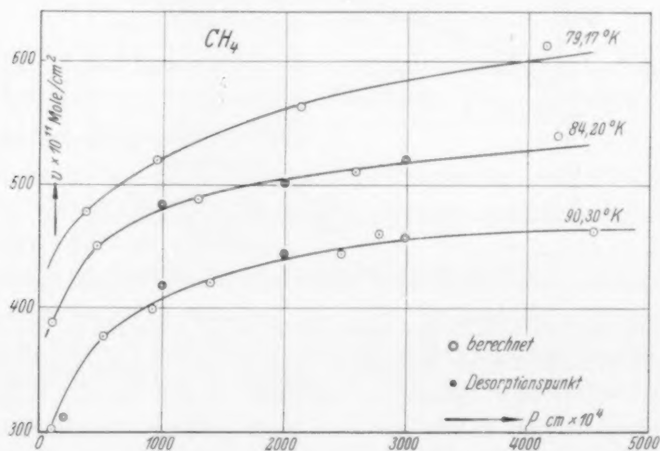


Abb. 5. Messungen an Methan zwischen 90° K und 79° K.

§ 4. Diskussion der Messungen.

A. Prüfung der Polanyischen Theorie mit Hilfe der Messungsergebnisse.

Die Polanyische Theorie kann in folgender Weise zusammengefaßt werden. Polanyi setzt $v = X/\delta$, wobei X das adsorbierte Volumen darstellt, übereinstimmend mit einem Gleichgewichtsdruck p, und δ die Flüssigkeitsdichte bei dieser Temperatur ist. Er nimmt also an, daß das adsorbierte Gas annähernd sich im flüssigen Zustand an der Oberfläche befindet. v hat die Dimension eines Volumens und wird das „Adsorptionsvolumen" genannt.

Das Adsorptionspotential nimmt in der Polanyischen Theorie die Form an: $q = RT \ln p_0/p$, wobei p_0 der Sättigungsdruck des verflüssigten Gases bei der Temperatur T ist.

q stellt also den Unterschied dar zwischen der gesamten Adsorptionsenergie und der Verflüssigungsenergie. Wenn man die gesamte Adsorptionsenergie mit Hilfe der Clausius-Clapeyronschen Gleichung aus den Adsorptionsisothermen berechnet, so findet man:

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_x \approx q + RT^2 \frac{d \ln p_0}{dT}. \qquad (1)$$

Von London[1]) und Polanyi[2]) konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionspotential $q(v)$ nicht von der Temperatur abhängt. Für ein bestimmtes Gas würde sich also aus den experimentell gefundenen Adsorptionsisothermen dieselbe $q(v)$-Funktion berechnen. Weiter haben London und Polanyi noch gezeigt, daß für zwei Gase $q_A(v)/q_B(v) = \sqrt{a_A/a_B}$; a_A, a_B sind dabei die übereinstimmenden van der Waalsschen Konstanten.

1. Wir haben die Polanyische Theorie in der vorliegenden Arbeit geprüft mit Hilfe unserer Messungen an N_2, Ne und CH_4.

Für diese Gase konnte man erwarten, daß man es mit einer reinen van der Waalsschen Adsorption zu tun hätte. In Abb. 6 (S. 136) sind die berechneten Polanyischen Potentialkurven für N_2, Ne und CH_4 graphisch wiedergegeben. Man sieht, daß man für die verschiedenen Gase eine temperaturunabhängige Potentialfunktion bekommt.

[1]) F. London, Z. physik. Chem. (B) **11** (1931) 222. Z. Physik **63** (1930) 245.
[2]) M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **1932**, 316.

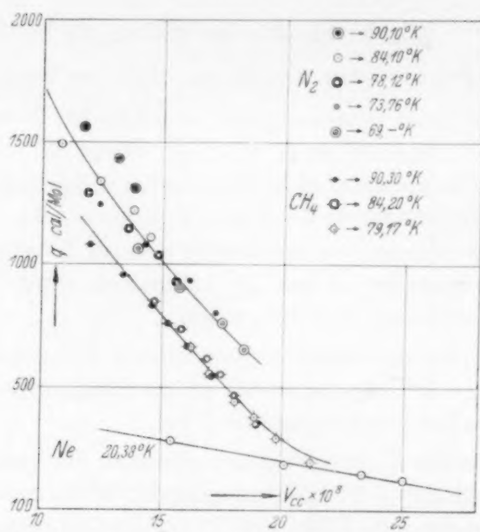


Abb. 6. Potentialkurven für Stickstoff, Neon und Methan.

Tabelle 1.

Gase	$v_{cm^3} \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$\sqrt{a_1/a_2}$	$q(v)$ cal/Mol	$q_1(v)/q_2(v)$
1 HC_4 2 Ne	15	44·9 4·2	3·4	790 285	2·8
1 CH_4 2 Ne	18	44·9 4·2	3·4	460 235	1·9
1 CH_4 2 Ne	13	44·9 4·2	3·4	1010 318	3·2
1 N_2 2 Ne	12	27·7 4·2	2·7	1395 335	4·2
1 N_2 2 Ne	15	27·7 4·2	2·7	1010 285	3·5
1 N_2 2 Ne	17	27·7 4·2	2,7	800 250	3·2

Wie man feststellen kann, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend zu nennen.

2. Vergleich zwischen den Adsorptionsergebnissen für Wasserstoff und Deuterium und der Potentialtheorie.

Wenn man für diese beiden Gase die Potentialfunktion aus den Adsorptionsisothermen berechnet (siehe Abb. 7), findet man bei jeder Temperatur eine der anderen Temperatur gegenüber parallel ver-

schobene Gerade. Man bekommt also keine einzige Potentialfunktion für jedes der beiden Gase. Dabei ist auch die Potentialfunktion für Wasserstoff größer als die für Deuterium, was man dem Unterschied

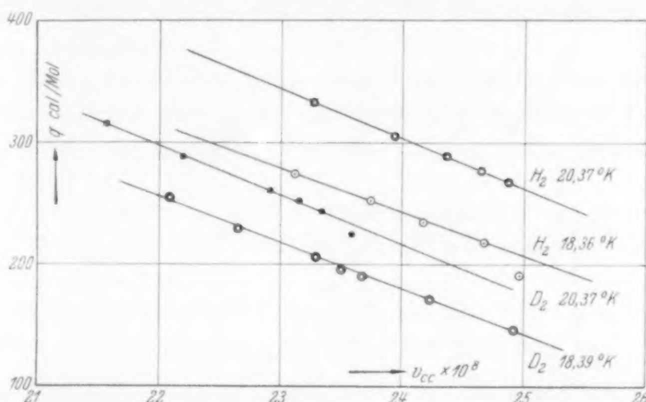


Abb. 7. Potentialkurven von Wasserstoff und Deuterium an Nickelplättchen.

zwischen den Nullpunktsenergien zuschreiben könnte. Wenn man aber diese Geraden extrapoliert bis $v = 0$, findet man: $q^{(0)}_{H_2}/q^{(0)}_{D_2} \approx 1$, während man doch erwarten könnte, daß dieses Verhältnis gleich $6183{\cdot}5/4394{\cdot}5 \approx 1{\cdot}41$ sein würde.

Im Zusammenhang damit haben wir die Potentialkurven, indem wir die Adsorptionsmessungen von A. van Itterbeek und W. van Dingenen an Holzkohle benutzten, berechnet bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes (siehe Abb. 8).

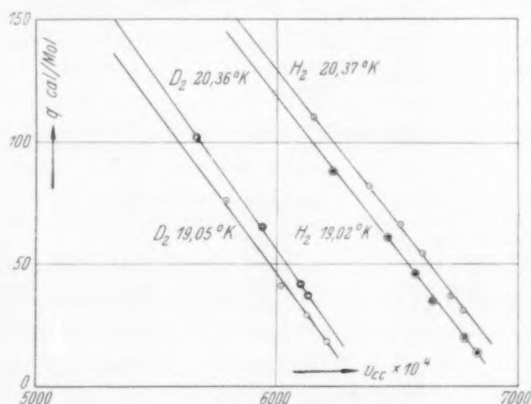


Abb. 8. Potentialkurven für Wasserstoff und Deuterium an Holzkohle.

Auch hier findet man dieselbe Erscheinung wie an den Nickelplättchen, parallele Kurven und $q_{H_2}^{(0)}/q_{D_2}^{(0)} \approx 1$.

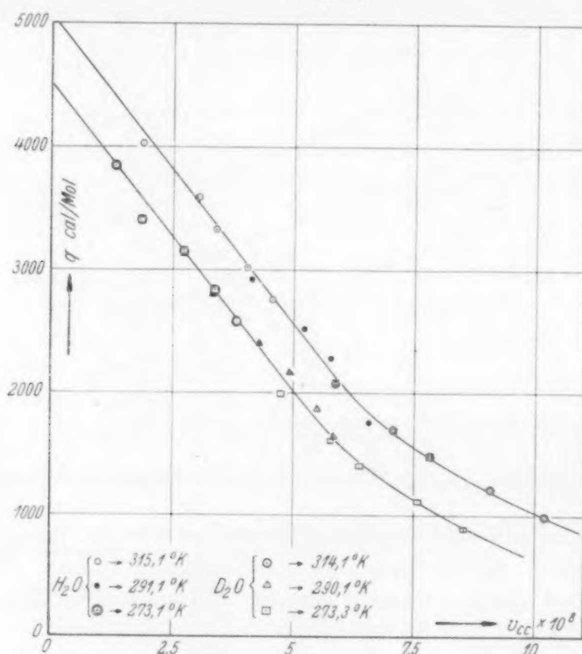


Abb. 9. Potentialkurven von H_2O und D_2O an Glasplättchen.

Schließlich haben wir noch die Potentialkurven berechnet für H_2O und D_2O mit Hilfe der Messungen von A. van Itterbeek und W. Vereycken an Glasplättchen bei Zimmertemperaturen (siehe Abb. 9). Man findet hier erneut $q_{H_2O}^{(0)}/q_{D_2O}^{(0)} = 1{\cdot}06$.

Tabelle 2. Adsorptionswärme von Stickstoff.

T °K	X cm³/m²	Q cal/Mol	q cal/Mol	$q + q_f$
75·94	0·750	3480	1470	2803
	0·800	3190	1368	2701
	0·850	3070	1246	2579
	0·900	2950	1150	2483
	0·950	2930	1057	2390
71·38	0·900	2900	1215	2548
	0·950	2530	1120	2453
	1·000	2230	1036	2369
	1·050	2210	950	2283

Schließlich haben wir mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel die Adsorptionswärme Q berechnet für N_2, H_2 und D_2. Die Ergebnisse gibt Tabelle 2.

Weiter haben wir untersucht, ob die POLANYIsche Gleichung $Q = q + q_f$ anwendbar ist.

Aus einem Vergleich zwischen den Werten der Kolonnen 4 und 5 der Tabelle 2 ergibt sich die befriedigende Übereinstimmung. Ebenso stellt man für CH_4 eine gute Übereinstimmung fest zwischen Q und die Summe $q + q_f$.

Aus der Tabelle 3 sieht man, daß die Adsorptionswärmen Q für Wasserstoff Q_{D_2}/Q_{H_2} und Deuterium praktisch konstant sind. Man findet, daß $\varphi_D/\varphi_{H_2} \approx 1{\cdot}25$.

Andererseits kann man feststellen, daß das Verhältnis zwischen den Verflüssigungswärmen gleich $302/218 \approx 1{\cdot}38$ ist.

Tabelle 3. Adsorptionswärme von Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes.

X cm³/m²	T °K	Q_{H_2}	Q_{D_2}	Q_{H_2}/Q_{D_2}
1·833	H_2 19·36	390	495	1·27
1·856		352	443	1·26
1·889		327	403	1·23
1·930	D_2 19·38	310	388	1·25
1·945		319	400	1·25

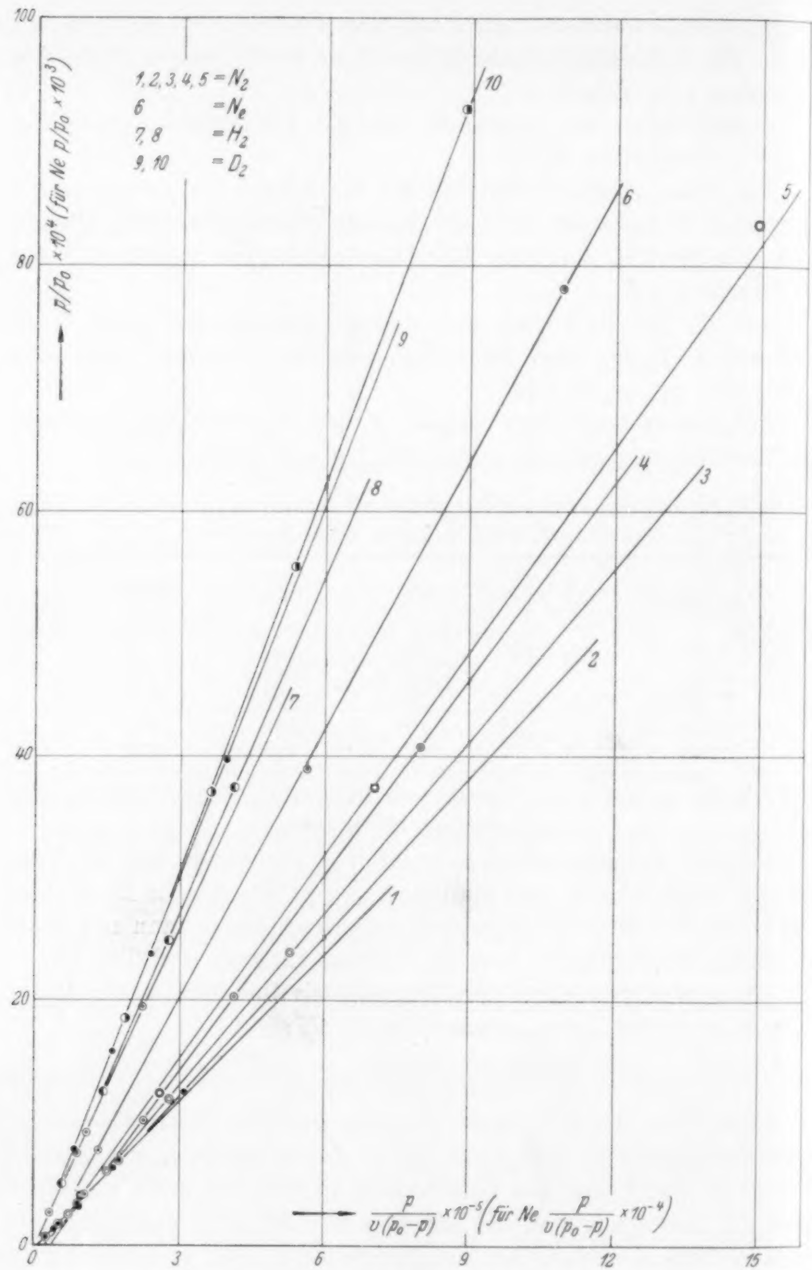
B. Vergleich zwischen der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER und unseren Messungen.

In einer früheren Arbeit haben A. VAN ITTERBEEK und W. VEREYCKEN nachgewiesen, daß man die VAN DER WAALSsche Adsorption von Gasen bei niedrigen Temperaturen beschreiben kann mit Hilfe der Mehrschichtentheorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER.

Die analytische Form der Adsorptionsisothermen, welche dieser Theorie entspricht, kann man schreiben:

$$X = \frac{v_m C p}{(p_0 - p)[1 + (C-1)p/p_0]}. \tag{2}$$

Darin ist v_m das adsorbierte Volumen, das einer gesättigten monomolekularen Schicht entspricht, unter Zugrundelegung der makroskopischen Oberfläche. Die Konstante C bezieht sich auf die mittlere Adsorptionsenergie der Gleichung $E_a - E_f = RT \ln C$, wo E_a und E_f die Adsorptions- und die Verflüssigungsenergie sind. p_0 ist der Sättigungsdruck, p ist der Gleichgewichtsdruck.



1, 2, 3, 4, 5 = N2
6 = Ne
7, 8 = H2
9, 10 = D2
p/po × 10⁴ (für Ne p/po × 10³)
p / v(po − p) × 10⁻⁵ (für Ne p / v(po − p) × 10⁻⁴)
0
20
40
60
80
100
3
6
9
12
15
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Abb. 10.

Um diese Gleichung (2) mit den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen zu vergleichen, haben wir $p/v(p_0 - p)$ als Funktion von p/p_0 aufgetragen (siehe Abb. 10).

Man sieht, daß man Gerade bekommt, welche übereinstimmen mit der Gleichung

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C-1}{v_m C}\,\frac{p}{p_0}. \tag{3}$$

Die Koeffizienten dieser Geraden wurden berechnet und daraus die Konstanten v_m und C. Die berechneten Werte sind angegeben in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Gas	Nr. der Geraden	T °K	$v_m \cdot 10^{10}$ Mole/cm²	$C \cdot 10^{-4}$
N_2	1	90·10	38·31	3·675
	2	84·10	42·25	1·638
	3	78·12	47·50	0·8863
	4	73·76	55·52	0·4101
	5	69·00	55·25	0·5484
Ne	6	20·38	73·47	0·0573
H_2	7	20·37	87·72	4·560
	8	18·36	91·32	2·330
D_2	9	20·37	101·8	1·455
	10	18·39	107·7	0·4755

Die voll ausgezogenen Kurven der Abb. 1 bis 5 sind mit Hilfe der berechneten Werte v_m und C dargestellt.

Schließlich haben wir einen Zusammenhang zwischen der makroskopischen Oberfläche und der Konstante v_m zu errechnen versucht, gemäß der Formel: $v_m \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2 = 1$ cm², wobei σ der Durchmesser der Molekeln ist. Die Ergebnisse dieser Vergleichsversuche sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

Gas	T °K	$v_m \cdot 10^{10}$ Mole/cm²	σ Å	$v_m \cdot 6{\cdot}06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2$ cm²
H_2	20·37	87·72	3·24	5·58
	18·36	91·32		5·81
D_2	20·37	101·8	3·24	6·48
	18·39	107·7		6·85
Ne	20·38	73·47	3·16	4·44
	90·10	38·31		3·35
	84·10	42·25		3·70
N_2	78·12	47·50	3·80	4·16
	73·76	55·52		4·85
	69·00	55·25		4·83
CH_4	90·30	45·78	4·25	4·65
	84·20	48·54		5·32

Aus der Tabelle geht hervor, daß die mikroskopische Oberfläche ungefähr fünfmal größer ist als die makroskopische Oberfläche.

Schließlich sei bemerkt, daß diese Methode uns demnach ein Mittel angibt, um die Größe der mikroskopischen Oberfläche indirekt zu bestimmen. Im Zusammenhang mit Katalyseerscheinungen kann dies eine gewisse praktische Anwendung finden.

Löwen (Belgien), Physikalisches Laboratorium der Universität.
3. Mai 1941.

Berichtigung

zu der Arbeit

Die retrograde Umwandlung von ND_4Br. II.
Das piezoelektrische Studium

von A. Smits und P. G. Meerman, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 13.

S. 20. In der Fußnote 1, Zeile 6 von oben, muß es heißen: Weil die Röntgenaufnahmen **hier** zu einer Struktur mit einem Symmetriezentrum führen, muß hier usw. statt: Weil die Röntgenaufnahmen immer zu einer Struktur mit einem Symmetriezentrum führen, muß hier usw.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die ***Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen*** und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.